

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 014**

51 Int. Cl.:

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08860636 .3**

96 Fecha de presentación: **31.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2235153**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **Productos de limpieza**

30 Prioridad:
10.12.2007 DE 102007059677

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.08.2012

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

72 Inventor/es:
**HOLDERBAUM, Thomas y
WARKOTSCH, Nadine**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 386 014 T3

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

DESCRIPCIÓN

Productos de limpieza

- 5 En la presente solicitud de patente se describen productos de limpieza, en especial productos de limpieza para el lavado de vajillas a máquina. Son objeto de esta solicitud en especial las tabletas de agente lavavajillas para máquina, que contienen citrato.
- 10 Para el lavado de la vajilla a máquina se suelen plantear actualmente muchos más requisitos que para el lavado manual. Por ejemplo, después del lavado a máquina la vajilla deberá estar completamente libre de restos de comida y además no deberá presentar manchas blancuzcas achacables a la dureza del agua o a otras sales minerales, que, por falta de humectante, tienen su origen en las gotas de agua secadas sobre su superficie.
- 15 Los productos lavavajillas modernos para el lavado a máquina cumplen estos requisitos por la integración de sustancias activas limpiadoras, cuidadoras, descalcificadoras y abrillantadoras, que el usuario conoce como productos lavavajillas "2 en 1" ó "3 en 1". Como ingrediente esencial para el éxito no solo de la limpieza sino también del abrillatado, los productos de limpieza de vajillas a máquina destinados a consumidores finales domésticos contienen sustancias soporte (builder). Por un lado, estas sustancias soporte elevan la alcalinidad del baño de lavado, con el aumento de alcalinidad se emulsionan y saponifican las grasas y los aceites y por otro lado, gracias a la formación de complejos con los iones calcio existentes en el baño acuoso, reducen la dureza del agua del baño de lavado. Han demostrado ser sustancias soporte especialmente eficaces los fosfatos de metales alcalinos, que por este motivo constituyen el componente principal de la mayor parte de los productos lavavajillas para máquinas que se encuentran en el mercado.
- 25 A pesar de que los fosfatos son, pues, muy apreciados en lo que respecta a su acción ventajosa como componentes de los productos lavavajillas para máquinas, su utilización desde la perspectiva medioambiental no deja de ser problemática porque una parte importante del fosfato pasa a las aguas residuales domésticas y de allí a los cursos acuáticos y puede provocar un problema de sobreabonado en especial en el caso de las aguas estáticas (lagos, pantanos). Como consecuencia de este fenómeno denominado eutroficación, con la promulgación de leyes al respecto se ha reducido de forma considerable la utilización del trifosfato pentasódico en los detergentes textiles en algunos países, p.ej. EE.UU., Canadá, Italia, Suecia, Noruega, y en Suiza se ha prohibido por completo. En Alemania desde 1984 los detergentes solamente pueden contener como máximo un 20% de esta sustancia soporte (builder).
- 30 Como sucedáneos o compuestos sustitutivos del fosfato se emplean en los detergentes textiles el ácido nitrilotriacético y sobre todo los alumosilicatos sódicos (zeolitas). Sin embargo, estas sustancias por varios motivos no son idóneas para el uso en los detergentes para máquinas lavavajillas. Como alternativa para los fosfatos de metales alcalinos en los detergentes de máquinas lavavajillas se ha propuesto en la bibliografía técnica una serie de productos de sustitución, entre los cuales cabe destacar en especial los citratos.
- 35 Los detergentes sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que aparte del citrato contienen también carbonatos, blanqueantes y enzimas, se han descrito por ejemplo en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692 020 B1 (Henkel KGaA).
- 40 A pesar de los esfuerzos realizados hasta el presente, los fabricantes de detergentes para máquinas lavavajillas no han conseguido desarrollar detergentes sin fosfatos para máquinas lavavajillas que, en lo referente a la acción limpiadora y abrillantadora y en especial también a la acción inhibidora de depósitos, sean comparables a los productos de limpieza que contienen fosfatos o incluso que sean superiores a ellos. Pero que la acción sea equivalente es un requisito para el éxito en el lanzamiento al mercado de productos de limpieza sin fosfatos, porque la mayor parte de los consumidores finales, a pesar del amplio debate público de los temas ecológicos, siempre rechazarán un producto ecológicamente ventajoso si este no está a la altura del nivel estándar del mercado en cuanto a precio y/o prestaciones.
- 45 En vista de esta situación de partida se plantea, pues, el cometido de la presente solicitud como el desarrollo de un detergente para máquinas lavavajillas de menor cantidad de fosfato o sin fosfato en absoluto, que sea equivalente o incluso superior a los productos de limpieza convencionales que contienen fosfato en lo que respecta a la acción limpiadora y también a los resultados abrillantadores y la eficacia en la inhibición de los depósitos y que con preferencia pueda suministrarse en la forma confeccionada de tableta, que es ventajosa para el usuario.
- 50 Se ha constatado que con una combinación de polímeros aniónicos modificados con grupos hidrófobos y una mezcla de citrato y ácido cítrico se pueden fabricar detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas con muy buenos resultados de limpieza y abrillatado y al mismo tiempo con una mejor dureza y mejores propiedades de disgregación.
- 55
- 60

Un primer objeto de la presente solicitud es, pues, un detergente para máquinas lavavajillas en forma de tableta de una o varias fases, formado por un material dividido en partículas y prensado, caracterizado porque por lo menos una fase A de la tableta contiene (porcentajes referidos al peso total):

- 5 a) del 5 al 50 % en peso de citrato
- b) del 1 al 20 % en peso de ácido cítrico
- c) del 0,1 al 40 % en peso de polímero(s) aniónico(s) modificado(s) con grupos hidrófobos, formado por:
 - i) del 5 al 95 % en peso de monómeros provistos de grupos ácido
 - ii) del 5 al 95 % en peso de otros monómeros no iónicos.

10 La base de la capacidad limpiadora y abrillantadora ventajosa de los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención es su contenido de citrato a), de ácido cítrico b) y de polímero aniónico c).

15 La base de las propiedades ventajosas de dureza y disgregación de la fase A de las tabletas de la invención es su contenido de una combinación de citrato a), ácido cítrico b) y un polímero aniónico c). Con otras palabras, las propiedades de dureza y disgregación de una fase de la tableta, que contiene dos de los tres componentes a), b) y c) recién mencionados, se mejoran de modo sorprendente con la adición del tercer componente en cuestión.

20 Por ejemplo, partiendo de una fase de tableta, que contiene citrato y ácido cítrico, se mejoran la dureza y las propiedades de disgregación de esta fase de tableta gracias a la adición del copolímero c). La mejora observada en la dureza y la disgregación de la fase se produce por la adición de copolímeros aniónicos con monómeros no iónicos, pero no por la adición de copolímeros aniónicos que no contengan monómeros no iónicos.

25 Los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas de la invención pueden tener una o varias fases. Los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas preferidos según la invención se caracterizan porque las tabletas tienen dos o más fases.

30 La fabricación de los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas de la invención se realiza por prensado de las mezclas previas constituidas por partículas. Una "fase de tableta" en el sentido de esta solicitud es, pues, un material producido por prensado (pastillado) de una mezcla previa constituida por partículas y no es por ejemplo un granulado existente en la mezcla previa formada por partículas. Estas fases pueden configurarse por ejemplo en forma de capas, insertos (p.ej. núcleos de tabletas cóncavas) o inclusiones. Una tableta de detergente para máquinas lavavajillas de la invención presenta con preferencia por lo menos una capa, en especial dos, tres o más capas. Por lo menos una de estas capas se ajusta en su composición a la fase A de tableta mencionada previamente.

40 Un primer componente característico de los productos de la invención es el citrato. El término "citrato" abarca las sales del ácido cítrico, en especial las sales alcalinas. Los detergentes para máquinas lavavajillas especialmente preferidos de la invención contienen el citrato, con preferencia el citrato sódico, en cantidades del 10 al 45 % en peso, con preferencia del 15 al 40 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total de la fase de la tableta de detergente para máquinas lavavajillas.

45 Un segundo componente característico de los productos de la invención es el ácido cítrico. El término "ácido cítrico" abarca el ácido cítrico propiamente dicho, pero no a sus sales. Los detergentes para máquinas lavavajillas especialmente preferidos de la invención contienen el ácido cítrico en cantidades del 2 al 15 % en peso y en especial del 5 al 12 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total de la fase de la tableta de detergente para máquinas lavavajillas.

50 En lo que respecta a la dureza y a la disgregación de la tableta han demostrado ser especialmente ventajosos los detergentes para máquinas lavavajillas, cuya proporción ponderal entre el citrato y el ácido cítrico en por lo menos una de las fases de la tableta se sitúa entre 40:1 y 2:1, con preferencia entre 30:1 y 2:1 y en especial entre 20:1 y 2:1.

55 Como tercer componente esencial, los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención contienen polímero(s) aniónico(s), formados por monómero(s) provisto(s) de grupos ácidos y monómero(s) no iónico(s). La porción ponderal de este copolímero dentro del peso total de la fase de la tableta se sitúa con preferencia entre el 0,2 y el 20 % en peso, con mayor preferencia entre el 0,5 y el 15 % en peso y en especial entre el 1,0 y el 10 % en peso.

60 Algunas formulaciones ilustrativas de las fases A de las tabletas preferidas de este tipo se recogen en la tabla siguiente.

ingrediente	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
citrato	5-50	10-45	15-40	15-40
ácido cítrico	2-15	2-15	2-15	5-12

ingrediente	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
copolímero ¹	0,1-40	0,2-20	0,5-15	1,0-10
diversos	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100
¹ copolímero(s) formado(s) por: i) monómeros provistos de grupos ácido ii) otros monómeros no iónicos				

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

10 Los copolímeros c) mencionados previamente pueden variar en lo que respecta a la naturaleza química de sus monómeros. Por ejemplo, aparte de los monómeros i) e ii), el copolímero puede contener otros monómeros iónicos y no iónicos.

15 En una primera forma preferida de ejecución, los copolímeros c) contienen como monómero provisto de grupos ácido por lo menos un ácido carboxílico insaturado. Como ácidos carboxílicos insaturados i) se utilizan en estos copolímeros c) especiales con preferencia especial los ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno recién definidos sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el que R⁴ significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono.

20 Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenumalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas.

25 Son preferidas según la invención las tabletas de detergente para máquinas lavavajillas de la invención, caracterizadas porque en ellas el polímero aniónico c) es un copolímero de un ácido carboxílico, con preferencia del ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico.

30 En los polímeros, los grupos ácido carboxílico pueden estar presentes en parte o en su totalidad en forma neutralizada, es decir, que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido carboxílico puede haberse reemplazado en algunos o en todos los grupos ácido carboxílico por iones metálicos, con preferencia por iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. Es preferida según la invención la utilización de copolímeros que contienen grupos ácido carboxílico total o parcialmente neutralizados.

35 El peso molecular de los copolímeros que contienen grupos ácido carboxílico, empleados con preferencia según la invención, puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros a la finalidad de uso deseada. Los pesos moleculares de los copolímeros se situarán con preferencia entre 2000 y 200.000 g mol⁻¹, con preferencia entre 4000 y 25.000 g mol⁻¹ y en especial entre 5000 y 15.000 g mol⁻¹.

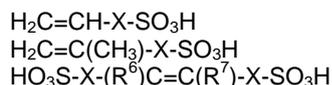
40 Algunas formulaciones ilustrativas de las fases A de las tabletas preferidas de este tipo se recogen en la tabla siguiente.

ingrediente	formulación 5 [% en peso]	formulación 6 [% en peso]	formulación 7 [% en peso]	formulación 8 [% en peso]
citrato	5-50	10-45	15-40	15-40
ácido cítrico	2-15	2-15	2-15	5-12
copolímero ¹	0,1-40	0,2-20	0,5-15	1,0-10
diversos	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100
¹ copolímero(s) formado(s) por: i) monómeros provistos de grupos ácido carboxílico ii) otros monómeros no iónicos				

45 En una primera forma preferida de ejecución, en calidad de monómero provisto de grupos ácido, los copolímeros c) contienen por lo menos un ácido sulfónico insaturado. Estos copolímeros provistos de grupos ácido sulfónico, que se emplean con preferencia, contienen como monómero i) con preferencia monómeros de la fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)X-SO_3H$, que contienen grupos ácido sulfónico, en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado,

lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueniilo sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el que R⁴ significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre -(CH₂)_n, en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k, en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



en las que R⁶ y R⁷ con independencia entre sí se eligen entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre -(CH₂)_n, en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k, en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

Los monómeros provistos de grupos ácido sulfónico especialmente preferidos son el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 2-metacril-amido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido metaliloxibencenosulfónico, el ácido 2-hidroxí-3-(2-propenilo)propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 3-sulfopropilo, la sulfometacrilamida, la sulfometilmetacrilamida y las mezclas de los ácidos recién mencionados o de sus sales solubles en agua.

En los polímeros, los grupos ácido sulfónico pueden estar presentes en parte o en su totalidad en forma neutralizada, es decir, que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico puede haberse reemplazado en algunos o en todos los grupos ácido carboxílico por iones metálicos, con preferencia por iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. Es preferida según la invención la utilización de copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico total o parcialmente neutralizados.

El peso molecular de los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico, empleados con preferencia según la invención, puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros a la finalidad de uso deseada. Los pesos moleculares de los copolímeros se situarán con preferencia entre 2000 y 200.000 g mol⁻¹, con preferencia entre 4000 y 25.000 g mol⁻¹ y en especial entre 5000 y 15.000 g mol⁻¹.

Algunas formulaciones ilustrativas de las fases A de las tabletas preferidas de este tipo se recogen en la tabla siguiente.

ingrediente	formulación 9 [% en peso]	formulación 10 [% en peso]	formulación 11 [% en peso]	formulación 12 [% en peso]
citrato	5-50	10-45	15-40	15-40
ácido cítrico	2-15	2-15	2-15	5-12
copolímero ¹	0,1-40	0,2-20	0,5-15	1,0-10
diversos	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100

¹ copolímero(s) formado(s) por:
i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
ii) otros monómeros no iónicos

Como monómeros no iónicos ii), los copolímeros preferidos c) contienen con preferencia monómeros ii) elegidos entre el grupo de los restos hidrocarburo mono- o poliinsaturados de 2 a 26 átomos de carbono.

Un primer grupo de detergentes preferidos para máquinas lavavajillas está, pues, caracterizado porque el detergente lavavajillas contiene el o los copolímero(s) c), formado(s) por:

- i) monómeros del grupo de los monómeros provistos de grupos ácido
- ii) monómeros del grupo de los restos hidrocarburo mono- o poliinsaturados de 2 a 26 átomos de carbono.

Algunas formulaciones ilustrativas de las fases A de las tabletas preferidas de este tipo se recogen en la tabla siguiente.

ingrediente	formulación 13 [% en peso]	formulación 14 [% en peso]	formulación 15 [% en peso]	formulación 16 [% en peso]
citrato	5-50	10-45	15-40	15-40
ácido cítrico	2-15	2-15	2-15	5-12
copolímero ¹	0,1-40	0,2-20	0,5-15	1,0-10

ingrediente	formulación 13 [% en peso]	formulación 14 [% en peso]	formulación 15 [% en peso]	formulación 16 [% en peso]
diversos	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100
¹ copolímero(s) formado(s) por: i) monómeros del grupo de los monómeros provistos de grupos ácido ii) monómeros del grupo de los restos hidrocarburo mono- o poliinsaturados de 2 a 26 átomos de carbono				

5 Como restos hidrocarburo insaturado ii) de los copolímeros c), por lo tanto por ejemplo en los copolímeros c) preferidos descritos previamente, provistos de un monómero i) que contiene grupos ácido carboxílico ácido sulfónico, se emplean con preferencia monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 significa un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono.

10 Los restos hidrocarburo insaturado especialmente preferidos son el buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexino, 1-octeno, α -olefinas de 10 átomos de carbono o más, por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefinas C₂₂, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencil-estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, metacrilato de metilo, N-(metil)acrilamida, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, N-(2-etilhexil)acrilamida, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, N-(octil)-acrilamida, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, N-(lauril)acrilamida, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, N-(estearil)acrilamida, acrilato de behenilo, metacrilato de behenilo y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

20 Como alternativa a las formas de ejecución mencionadas previamente, los polímeros aniónicos c) empleados en las fases A de las tabletas de la invención pueden contener también una combinación de monómeros provistos de grupos ácido carboxílico y monómeros provistos de grupos ácido sulfónico.

25 Son preferidas según la invención las tabletas de detergente lavavajillas según uno de los párrafos anteriores, caracterizadas porque el polímero aniónico c) es un copolímero formado i) por monómeros provistos de grupos ácido carboxílico, ii) por monómeros provistos de grupos ácido sulfónico y iii) por monómeros no ionógenos.

30 Las tabletas de detergentes para máquinas lavavajillas de la invención descritas previamente, aparte de los ingredientes mencionados anteriormente, pueden contener otras sustancias detergentes o limpiadoras, elegidas con preferencia entre el grupo de las sustancias soporte (builder), tensioactivos, polímeros, blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de corrosión, desintegrantes, fragancias y perfumes. Estos ingredientes preferidos se describen seguidamente con más detalle.

35 Pertenecen a las sustancias soporte (builder) en especial los silicatos, carbonatos y sustancias soporte adicionales orgánicas, pero también los fosfatos.

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

45 Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos que tienen una proporción Na₂O : SiO₂ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que con preferencia se disuelven con retardo y tienen propiedades secundarias de lavado.

Los detergentes para máquinas lavavajillas preferidos en el contexto de la presente invención contienen del 2 al 15 % en peso, con preferencia del 3 al 12 % en peso y en especial del 4 al 8 % en peso de silicato(s).

50 Es especialmente preferido el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia carbonato(s) alcalino(s), con preferencia especial el carbonato sódico, en cantidades del 1 al 60 % en peso, con preferencia del 5 al 55 % en peso y en especial del 10 al 50 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente para máquinas lavavajillas.

55 Son preferidos según la invención los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas de la invención, caracterizados porque la tableta contiene entre el 1 y el 60 % en peso, con preferencia entre el 5 y el 55 y en especial entre el 10 y el 50 % en peso de carbonato, porcentaje referido en cada caso a su peso total.

Algunas formulaciones ilustrativas de las fases A de las tabletas preferidas que contienen carbonato se recogen en la tabla siguiente.

ingrediente	formulación 17 [% en peso]	formulación 18 [% en peso]	formulación 19 [% en peso]	formulación 20 [% en peso]
citrato	5-50	10-45	15-40	15-40
ácido cítrico	2-15	2-15	2-15	5-12
copolímero ¹	0,1-40	0,2-20	0,5-15	1,0-10
carbonato/hidrogenocarbonato sódico	1-60	5-55	10-50	10-50
diversos	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100
¹ copolímero(s) formado(s) por: i) monómeros provistos de grupos ácido ii) otros monómeros no iónicos				

5 Como sustancias soporte orgánicas adicionales (cobuilder) cabe mencionar en especial los policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, carboxilatos polímeros, ácido aspártico, poliactales, dextrinas y otros cobuilder orgánicos. Estos grupos de compuestos se describen a continuación.

10 Las sustancias portadoras (builder) orgánicas que pueden utilizarse son por ejemplo los ácidos policarboxílicos utilizables en forma de ácidos libres y/o de sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que contienen más de un grupo funcional ácido, por ejemplo el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos del azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que su utilización no tenga objeciones por motivos ecológicos, y las mezclas de los mismos. Además de su acción como sustancias portadoras, los ácidos libres tienen normalmente la propiedad de ser componentes acidificadores y sirven por tanto para al pH del detergente o producto de limpieza a un valor más bajo o más moderado. Cabe mencionar en especial el ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

20 Entre los muchos fosfatos que son productos comerciales, los más importantes en la industria de los detergentes y productos de limpieza son los fosfatos de metales alcalinos, en especial los trifosfatos pentasódicos o pentapotásicos (tripolifosfatos sódico o potásico).

25 El término fosfatos de metales alcalinos es la denominación genérica de las sales de metales alcalinos (en especial sódica y potásica) de diversos ácidos fosfóricos, entre los que cabe distinguir los ácidos metafosfóricos (HPO₃)_n y el ácido ortofosfórico H₃PO₄ de otros ácidos de peso molecular más elevado. Los fosfatos aúnan en sí varias ventajas: actúan como portadores alcalinos, evitan la deposición de cal sobre las partes de las máquinas o bien las incrustaciones de cal en los tejidos y además contribuyen a la eficacia de lavado.

Los fosfatos técnicamente más importantes son el trifosfato pentasódico, Na₅P₃O₁₀ (tripolifosfato sódico) y la sal potásica correspondiente, el trifosfato pentapotásico K₅P₃O₁₀ (tripolifosfato potásico). Según la invención se emplean también con preferencia los tripolifosfatos sódico-potásicos.

30 Si en el marco de la presente invención se emplean fosfatos como sustancias activas de lavado y limpieza en las tabletas de los detergentes para máquinas lavavajillas, entonces las tabletas preferidas contienen este o estos fosfatos, con preferencia los fosfatos de metales alcalinos, con preferencia especial el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico), en cantidades inferiores al 20 % en peso, con preferencia inferiores al 10 % en peso y en especial inferiores al 5 % en peso. Con preferencia especial los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas de la invención no contienen fosfatos inorgánicos.

Algunas formulaciones ilustrativas de las fases A de las tabletas preferidas como ingredientes de los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas libres de fosfatos se recogen en la tabla siguiente.

ingrediente	formulación 21 [% en peso]	formulación 22 [% en peso]	formulación 23 [% en peso]	formulación 24 [% en peso]
cittrato	5-50	10-45	15-40	15-40
ácido cítrico	2-15	2-15	2-15	5-12
copolímero ¹	0,1-40	0,2-20	0,5-15	1,0-10
diversos	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100
¹ copolímero(s) formado(s) por: i) monómeros provistos de grupos ácido ii) otros monómeros no iónicos				

40

Como complemento de la combinación de ingredientes activos formada por el citrato, ácido cítrico y un polímero aniónico se emplean secuestrantes en las tabletas de detergentes para máquinas lavavajillas preferidos, en especial fosfonatos. Los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas especialmente preferidos de la invención se caracterizan porque las tabletas contienen por lo menos un secuestrante, con preferencia el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y/o el ácido metilglicinadiacético.

Los fosfonatos que forman complejos abarcan una serie de diferentes compuestos, por ejemplo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilenotriaminopenta(metilenofosfónico) (DTPMP). En esta solicitud se prefieren en especial los hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante como cobuilder el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se utiliza con preferencia en forma de sal sódica, la sal disódica tiene reacción neutra, mientras que la sal tetrasódica tiene reacción alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se toman en consideración con preferencia el etilendiaminotetrametilenofosfonato (EDTMP), el dietilenotriaminopentametilenofosfonato (DTPMP) y sus homólogos superiores. Se utilizan con preferencia en forma de sales sódicas de reacción neutra, p.ej. la sal hexasódica del EDTMP o la sal hepta- y octa-sódica del DTPMP. Como sustancia soporte (builder), entre el grupo de los fosfonatos se emplea con preferencia el HEDP. Además, los aminoalcanofosfonatos poseen un marcado poder de fijación de metales pesados. Por consiguiente puede ser preferible, en especial cuando los detergentes contienen blanqueantes, utilizar aminoalcanofosfonatos, en especial el DTPMP, o mezclas de los fosfonatos recién mencionados.

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

- a) ácido aminotrimetilenofosfónico (ATMP) y/o sus sales;
- b) ácido etilendiaminotetra(metilenofosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;
- c) ácido dietilenotriaminopenta(metilenofosfónico) (DTPMP) y/o sus sales;
- d) ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sus sales;
- e) ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o sus sales;
- f) ácido hexametilenodiaminotetra(metilenofosfónico) (HDTMP) y/o sus sales;
- g) ácido nitrilotri(metilenofosfónico) (NTMP) y/o sus sales.

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

Obviamente, los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener dos o más fosfonatos distintos.

En una forma preferida de ejecución de la presente invención, la porción ponderal del o de los fosfonatos dentro del peso total del detergente para máquinas lavavajillas es menor que la porción ponderal del o de los polímeros b). Con otras palabras, son especialmente preferidos aquellos detergentes, cuya proporción entre la porción ponderal del polímero b) y la porción ponderal del fosfonato se sitúa entre 200:1 y 2:1, con preferencia entre 150:1 y 2:1, con preferencia especial entre 100:1 y 2:1, con preferencia muy especial entre 80:1 y 3:1 y en especial entre 50:1 y 5:1.

La porción ponderal de estos secuestrantes, en especial la suma de las porciones ponderales del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y del ácido metilglicinadiacético (MGDA) se sitúa con preferencia entre el 0,5 y el 14 % en peso, con preferencia entre el 1 y el 12 % en peso y en especial entre el 2 y el 8 % en peso.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Las tabletas preferidas de detergentes para máquinas lavavajillas se caracterizan porque la tableta contiene del 0,2 al 5 % en peso, con preferencia del 0,5 al 5 % en peso y en especial del 0,1 al 4 % en peso de una o varias formulaciones de enzimas, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.

Los detergentes para máquinas lavavajillas preferidos según la invención contienen además uno o más blanqueantes. Entre los compuestos que actúan como blanqueantes, que en agua desprenden H_2O_2 , tienen una importancia especial el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes utilizables son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratoperhidratos y las sales de perácidos que desprenden H_2O_2 , por ejemplo los perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico. Pueden utilizarse también blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, p.ej. el peróxido de dibenzoílo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, como ejemplos de ellos cabe mencionar en especial los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas en forma de tabletas de la invención se caracterizan porque la tableta contiene del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en especial del 4 al 12 % en peso de percarbonato sódico, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.

Para conseguir un buen efecto de blanqueo cuando se lava a temperaturas de 60°C e inferiores, los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas de la invención podrán contener también activadores de blanqueo.

Como activadores de blanqueo pueden utilizarse por ejemplo compuestos que, en las condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos peroxocarbónicos alifáticos que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o eventualmente ácidos perbenzoicos. Son idóneos aquellos compuestos, que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o eventualmente grupos benzoilo sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas aciladas varias veces, siendo especialmente indicada la tetraacetililenodiamina (TAED).

Estos activadores de blanqueo, en especial la TAED, se emplean con preferencia en cantidades de hasta el 10 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 8 % en peso, sobre todo del 2 al 8 % en peso y con preferencia especial del 2 al 6 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del detergente que contiene el activador de blanqueo.

Además de los activadores de blanqueo o en su lugar pueden utilizarse los llamados catalizadores de blanqueo. Estos compuestos son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, por ejemplo complejos saleno o complejos carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. Como catalizadores de blanqueo pueden utilizarse también complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede que contienen N así como los complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru.

Con preferencia especial se emplean complejos del manganeso en el grado de oxidación II, III, IV o VI, que contienen con preferencia uno o varios ligandos macrocíclicos que tienen grupos funcionales dadores de electrones N, NR, PR, O y/o S. Se emplean con preferencia ligandos que llevan grupos funcionales nitrógeno dadores de electrones. Es especialmente preferido emplear catalizador o catalizadores de blanqueo en los productos de la invención que, ligandos macromoleculares, contengan 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Son complejos apropiados de manganeso por ejemplo el $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{V}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{V}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (en los que OAc = OC(O)CH₃).

Son preferidos según la invención los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas, caracterizados porque contienen además un catalizador de blanqueo elegido entre el grupo de las sales de metales de transición y de los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, con preferencia entre el grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me₄-TACN), puesto que con los catalizadores de blanqueo mencionados se puede mejorar de modo significativo en especial el resultado de la limpieza o lavado.

Los complejos de metales de transición recién mencionados, en especial los que tienen átomos centrales de Mn o de Co, que intensifican el blanqueo, se emplean en las cantidades habituales, con preferencia en una cantidad no superior al 5 % en peso. Son preferidas según la invención las tabletas de detergente para máquinas lavavajillas caracterizadas porque contienen del 0,01 al 2 % en peso, con preferencia del 0,02 al 1 % en peso y en especial del 0,05 al 0,8 % en peso de catalizador de blanqueo, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.

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

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

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

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

Como tensioactivos preferidos se emplean los tensioactivos no iónicos de espumación débil. Los detergentes y productos de limpieza, sobre todo los detergentes para máquinas lavavajillas, contienen con preferencia especial tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes etoxilados. En calidad de tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxilados, con ventaja etoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o, con preferencia, estar ramificado con un metilo en posición 2 o bien puede contener una mezcla de restos lineales o ramificados con metilo, como ocurre normalmente en los restos oxoalcohol. Pero son preferidos en especial los etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales de alcoholes de origen natural, que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. de los alcoholes de coco, de palma, los alcoholes grasos de sebo o el alcohol oleílico y que en promedio tienen de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por ejemplo los alcoholes C₁₂₋₁₄ que tienen 3 EO ó 4 EO, los alcoholes C₉₋₁₁ que tienen 7 EO, los alcoholes C₁₃₋₁₅ que tienen 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, los alcoholes C₁₂₋₁₈ que tienen 3 EO, 5 EO ó 7 EO y las mezclas de los mismos, por ejemplo las mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ que tienen 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ que tienen 5 EO. Los grados de etoxilación indicados son valores promedio estadístico que, para un producto especial, pueden adoptar un valor entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos presentan una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 EO. Son ejemplos de ello los alcoholes sebo que tienen 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

Con preferencia especial se emplean, pues, los niotensioactivos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroxialcanoles C₆₋₂₀ o (alquil C₆₋₂₀)-fenoles o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 moles de óxido de etileno, con preferencia más de 15 moles y en especial más de 20 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol. Un niotensioactivo especialmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal que tiene de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), con preferencia un alcohol C₁₈ y por lo menos 12 moles de óxido de etileno, con preferencia por lo menos 15 moles y en especial por lo menos 20 moles. Entre ellos son especialmente preferidos los llamados etoxilatos de distribución estrecha ("narrow range ethoxylates").

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

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

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

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

Los niotensioactivos sólidos a temperatura ambiente tienen con preferencia unidades de óxido de propileno en su molécula. Estas unidades PO pueden alcanzar una cantidad de hasta el 25 % en peso, con preferencia especial hasta el 20 % en peso y en especial hasta el 15 % del peso total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son los monohidroxialcanoles o alquilfenoles etoxilados, además del polioxietileno-polioxipropileno tienen unidades de copolímeros de bloques. La porción de alcohol o de alquilfenol en estas moléculas de niotensioactivos es una cantidad con preferencia superior al 30 % en peso, con preferencia especial superior 50 % en peso y en especial superior 70 % del peso total de dichos niotensioactivos. Los detergentes preferidos se caracterizan porque contienen niotensioactivos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades óxido de propileno dentro de la molécula están presentes en una cantidad de hasta el 25 % en peso, con preferencia de hasta el 20 % en peso y en especial de hasta el 15 % del peso total del tensioactivo no iónico.

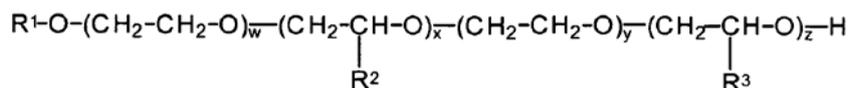
Los tensioactivos que se emplean con preferencia pertenecen al grupo de los niotensioactivos alcoxilados, en especial de los alcoholes primarios etoxilados y a las mezclas de dichos tensioactivos con tensioactivos de estructura más compleja, como son los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (PO/EO/PO)). Estos niotensioactivos (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de la espuma.

Otros niotensioactivos de punto de fusión superior a la temperatura ambiente, que pueden utilizarse con preferencia especial, contienen del 40 al 70% de una mezcla de polímeros de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene un 75 % en peso un copolímeros de bloques inversos de polioxietileno y polioxipropileno con

17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y un 25 % en peso un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por cada mol de trimetilolpropano.

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

10



15

en la que R¹ significa un resto alquilo o alquileno C₆₋₂₄ saturado, monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado; cada grupo R² o R³ se elige con independencia entre -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los subíndices w, x, y, z significan con independencia entre sí números enteros de 1 a 6.

20

Los tensioactivos no iónicos preferidos de la fórmula anterior pueden obtenerse por métodos ya conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxidos de etileno o de alquileno. El resto R¹ de la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si se recurre a fuentes naturales, entonces el resto R¹ tendrá un número par de átomos de carbono y por lo general será no ramificado, siendo preferidos los restos lineales de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. los alcoholes de coco, de palma, los alcoholes grasos de sebo o el alcohol oleílico. Los alcoholes procedentes de fuentes sintéticas mezclas, por ejemplo los alcoholes de Guerbet o los restos ramificados con metilo en posición 2 o los restos lineales y ramificados con metilo, como suele ocurrir en los restos de los oxoalcoholes. Con independencia del tipo de alcohol empleado para la fabricación de los notensioactivos que están presentes en los detergentes, son preferidos los notensioactivos en los que R¹ en la fórmula anterior significa un resto alquilo de 6 a 24 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 20, con preferencia especial de 9 a 15 y en especial de 9 a 11.

25

30

Como unidad óxido de alquileno, que está presente en los notensioactivos preferidos alternando con la unidad óxido de etileno, aparte del óxido de propileno se toma en consideración en especial el óxido de butileno. Pero son también apropiados otros óxidos de alquileno, en los que R² o R³ con independencia entre sí se eligen entre -CH₂CH₂-CH₃ y -CH(CH₃)₂. Se utilizan con preferencia los notensioactivos de la fórmula anterior, en los que R² o R³ significan un resto -CH₃, w y x con independencia entre sí adoptan valores de 3 ó 4 e "y" y z con independencia entre sí adoptan valores de 1 ó 2.

35

40

Resumiendo, son tensioactivos no iónicos especialmente preferidos aquellos que tienen un resto alquilo C₉₋₁₅ con 1 - 4 unidades de óxido de etileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de propileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de etileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la viscosidad baja requerida y pueden utilizarse con preferencia especial según la invención.

45

Los tensioactivos de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², en la que R¹ y R² con independencia entre sí significan un resto alquilo o alqueno C₂₋₄₀ saturado, mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificada; A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo formado por -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- y -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y w, x, "y" y z adoptan valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, "y" y/o z con preferencia según la invención también el número 0.

50

Son especialmente preferidos los notensioactivos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados, que se ajustan a la fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R² y además de un resto R¹, que significa un resto hidrocarburo alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 22 átomos de carbono, poseen también un resto hidrocarburo R² alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 30 átomos de carbono, adoptando x valores entre 1 y 90, con preferencia valores entre 30 y 80 y en especial valores entre 30 y 60.

55

Son especialmente preferidos los tensioactivos de la fórmula R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R² significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 0,5 y 1,5 mientras que "y" adopta un valor por lo menos de 15.

60

Son también especialmente preferidos los notensioactivos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R₃)O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ y R² con independencia entre sí significan un

resto hidrocarburo saturado, mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia de su aparición se elige entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, pero significan con preferencia $-CH_3$, y x e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferidos los niotensioactivos en los que $R^3 = -CH_3$ y x adopta valores de 15 a 32 mientras que "y" adopta valores de 0,5 a 1,5.

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

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

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

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

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

45 Obviamente, los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente pueden utilizarse no solo como sustancias individuales, sino también como mezclas de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivos no se entienden las mezclas de tensioactivos no iónicos, que en su totalidad se ajustan a una de las fórmulas generales mencionadas previamente, sino que suelen ser mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, que se ajustan a varias de las fórmulas generales descritas anteriormente.

50 En una forma preferida de ejecución, el detergente para máquinas lavavajillas en forma de tableta contiene el tensioactivo no iónico en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, con preferencia del 0,2 al 8 % en peso y en especial del 3 al 6 % en peso, porcentajes referidos a su peso total.

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

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

65

de cinc, pertenecen al grupo de las sales solubles de cinc por ejemplo el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

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

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

15 Los inhibidores de corrosión sirven para proteger la vajilla o la máquina, en el contexto del lavado de la vajilla a máquina tienen una importancia especial los productos de protección de la plata. Pueden utilizarse para ello las sustancias ya conocidas del estado de la técnica. En general pueden utilizarse productos de protección de la plata elegidos entre el grupo de los triazoles, benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles y las sales o complejos de metales de transición. Se emplearán con preferencia especial el benzotriazol y/o los alquilami-
20 notriazoles. Según la invención se emplean con preferencia los 3-amino-5-alkil-1,2,4-triazoles o sus sales fisiológicamente compatibles, dichas sustancias se emplearán con preferencia especial en una concentración del 0,001 al 10 % en peso, con preferencia del 0,0025 al 2 % en peso, con preferencia especial del 0,01 al 0,04 % en peso. Los ácidos preferidos para la formación de sales son el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido carbónico, ácido sulfuroso, ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo ácido acético, glicólico, cítrico y succínico. Son especial-
25 mente eficaces los 5-pentil-, 5-heptil-, 5-nonil-, 5-undecil-, 5-isononil-, (ácido 5-Versatic-10)-alkil-3-amino-1,2,4-triazoles así como las mezclas de estas sustancias.

30 Para facilitar la disgregación de las pastillas moldeadas prefabricadas es posible incorporar a estos productos agentes desintegrantes, también llamados "explosivos" de tabletas, con el fin de acortar el tiempo de disgregación. Se entiende por explosivos de tabletas o acelerantes de disgregación aquellos auxiliares que facilitan la disgregación rápida de las tabletas en el agua o en otros medios y la liberación abundante de los ingredientes activos.

35 Las sustancias que, por su acción se denominan también "explosivos", aumentan su volumen a raíz de la penetración del agua, con lo cual por un lado puede aumentar el volumen propio (hinchamiento) y por otro lado puede generarse una presión a raíz del desprendimiento de gases, que provoca la desintegración de las partículas de granulado, formándose partículas de menor tamaño. Son desintegrantes conocidos desde mucho tiempo atrás por ejemplo los sistemas de carbonato/ácido cítrico, pero pueden utilizarse también otros ácidos orgánicos. Los desinte-
40 grantes hinchantes son por ejemplo polímeros sintéticos como la polivinilpirrolidona (PVP), polímeros naturales o sustancias naturales modificadas, por ejemplo la celulosa y el almidón y sus derivados, los alginatos o los derivados de caseína.

45 Los desintegrantes se emplean con preferencia en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene el agente desintegrante.

50 Como esencias de perfume o fragancias pueden utilizarse en el marco de la presente invención compuestos aromáticos individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Sin embargo se emplean con preferencia mezclas de diferentes aromas, que combinados generan una nota aromática atractiva. Estas esencias de perfume pueden contener también mezclas de fragancias naturales, procedentes de fuentes vegetales, por ejemplo la esencia de pino, de limón, de jazmín, de pachoulí, de rosa o de ilang-ilang.

55 Las fragancias pueden procesarse directamente, pero puede ser también ventajoso fijar las fragancias sobre vehículos (soportes), que permiten una liberación más lenta del aroma y una mayor duración de su efecto. Han dado buenos resultados como materiales vehiculares de este tipo las ciclodextrinas, los complejos de ciclodextrina-perfume pueden recubrirse además con otras sustancias auxiliares.

60 Los colorantes preferidos, cuya elección no planteará problemas a los expertos, poseen una gran estabilidad al almacenaje, son inertes frente a los ingredientes habituales de los detergentes (productos) y frente a la luz, presentan además una marcada solidez frente a los sustratos que se pretenden tratar con los productos provistos de colorantes, por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica o vajilla de plástico, de modo que no colorean a estos mate-
65 riales.

En el momento de la elección del colorante deberá tenerse en cuenta que los colorantes tengan una gran estabilidad al almacenaje y sean inertes frente a la luz. Deberá tenerse también en cuenta para la elección de los colorantes apropiados que dichos colorantes tienen diferentes estabildades frente a la oxidación. En general se sabe que los

5 colorantes insolubles en agua son más estables a la oxidación que los colorantes solubles en agua. En función de la solubilidad y por tanto también de la sensibilidad a la oxidación se variará la concentración del colorante dentro del detergente o producto de limpieza. En el caso de colorantes de buena solubilidad en agua se elegirán normalmente concentraciones de colorante comprendidas entre algunos 10^{-2} y 10^{-3} % en peso. En cambio, en el caso de los colorantes pigmentarios, preferidos en especial por su brillo, pero que son menos solubles en agua, la concentración apropiada del colorante en los detergentes o productos de limpieza se situará normalmente entre algunos 10^{-3} y 10^{-4} % en peso.

10 Son preferidos los colorantes que se descomponen durante el proceso de lavado por un mecanismo oxidante y las mezclas de los mismos con colorantes azules apropiados, también llamados tonalizadores azules. Ha dado buenos resultados la utilización de colorantes que son solubles en agua a temperatura ambiente en sustancias orgánicas líquidas. Son apropiados por ejemplo los colorantes aniónicos, p.ej. los colorantes nitroso aniónicos.

15 Aparte de las sustancias detergentes y limpiadoras activas, los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas en forma de tabletas contienen también un aglutinante. Es especialmente preferida la integración de dicho aglutinante a la fase A de la tableta del detergente para máquinas lavavajillas. El grupo de los aglutinantes preferidos abarca materiales orgánicos del grupo de las celulosas (modificadas) y almidones. Como aglutinantes se emplean con preferencia especial los polímeros no iónicos, con preferencia polietilenglicoles o polivinilpirrolidonas.

20 Son preferidas según la invención las tabletas de detergentes para máquinas lavavajillas caracterizadas porque la fase A de la tableta contiene un polímero no iónico, con preferencia un polímero no iónico elegido entre el grupo de los polialquilenglicoles. La porción ponderal del polietilenglicol dentro del peso total de la fase A de la tableta se sitúa con preferencia entre el 0,1 y el 10 % en peso, con mayor preferencia entre el 0,1 y el 5 % en peso y en especial entre el 0,1 y el 3 % en peso.

25 Algunas formulaciones ilustrativas de las fases A de las tabletas preferidas que contienen aglutinante se recogen en la tabla siguiente.

ingrediente	formulación 25 [% en peso]	formulación 26 [% en peso]	formulación 27 [% en peso]	formulación 28 [% en peso]
citrato	5-50	10-45	15-40	15-40
ácido cítrico	2-15	2-15	2-15	5-12
copolímero ¹	0,1-40	0,2-20	0,5-15	1,0-10
polietilenglicol	0,1-5	0,1-5	0,1-5	0,1-3
diversos	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100	hasta completar 100
¹ copolímero(s) formado(s) por: i) monómeros provistos de grupos ácido ii) otros monómeros no iónicos				

30 La fabricación de las tabletas de detergentes y productos de limpieza se realiza por métodos que los expertos ya conocen, a saber, por compresión de mezclas previas existentes en forma de partículas. Para ello es preferido según la invención que la mezcla previa dividida en partículas tenga un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,4 y 3,0 mm, con preferencia entre 0,6 y 2,5 mm y en especial entre 0,8 y 2,0 mm.

35 La fabricación de las tabletas, en la que se compacta la mezcla previa en un molde o matriz entre dos émbolos para formar un comprimido sólido, se divide en cuatro apartados: dosificación, compactación (deformación elástica), deformación plástica y expulsión. La fabricación de las tabletas se realiza con preferencia en las prensas llamadas rotativas.

40 Para la fabricación de tabletas en las prensas rotativas ha demostrado ser ventajoso realizar el tableteado con la menor variación posible de los pesos de las tabletas. De este modo pueden reducirse también las oscilaciones en la dureza de las tabletas. Las variaciones pequeñas en el peso pueden lograrse del modo siguiente:

- uso de insertos de plástico con pequeñas tolerancias de grosor
- número bajo de revoluciones del rotor
- dispositivos de llenado grandes
- 45 - ajuste del número de revoluciones de las aletas del dispositivo de llenado al número de revoluciones del rotor
- dispositivo de llenado de altura de polvo constante
- desconexión del dispositivo de llenado y el depósito del polvo.

50 Para reducir las adherencias al émbolo se dispone de todos los recubrimientos antiadhesivos del estado de la técnica. Son especialmente ventajosos los recubrimientos de plástico, los insertos de plástico o los émbolos de plástico. Han demostrado ser también ventajosos los émbolos giratorios, en este caso si es posible deberían diseñarse el

émbolo superior y el inferior para que sean giratorios. Si los émbolos son giratorios en general se podrá prescindir de los insertos de plástico. Para ello, las superficies de los émbolos deberían pulirse electrolíticamente.

5 En el contexto de la presente invención se producen las tabletas preferidas de detergentes y productos de limpieza por prensado con presiones de 0,01 a 50 kNcm², con preferencia de 0,1 a 40 kNcm² y en especial de 1 a 25 kNcm².

La densidad de las tabletas de detergente para máquinas lavavajillas se sitúa entre 1,1 y 1,8 g/cm³, con preferencia entre 1,2 y 1,7 g/cm³ y en especial entre 1,3 y 1,6 g/cm³.

10 Otro objeto de la presente solicitud es, pues, un procedimiento de fabricación de tabletas de detergente para máquinas lavavajillas, caracterizado porque se prepara una mezcla previa dividida en partículas, formada por:

- a) del 5 al 50 % en peso de citrato
- b) del 1 al 20 % en peso de ácido cítrico
- c) del 0,1 al 40 % en peso de polímero(s) aniónico(s)

15 y se prensa para fabricar una tableta.

Las prensas rotativas pueden dotarse de dos dispositivos de llenado para aumentar la productividad, en tal caso para fabricar una tableta la prensa solamente tiene que recorrer un semicírculo.

20 Tal como se ha mencionado en la introducción, las tabletas en el contexto de la presente invención pueden configurarse también de varias fases, en especial de varias capas. Las piezas moldeadas pueden fabricarse con una geometría tridimensional predeterminada y de un tamaño predeterminado. Como formas geométricas se toman en consideración todas las que son prácticamente manejables, por ejemplo las pastillas, varillas, barras, dados, sillares
25 y otros elementos tridimensionales de facetas planas y en especial las configuraciones cilíndricas de sección circular u ovalada. Esta última configuración abarca las formas de presentación que van desde la tableta hasta las piezas cilíndricas compactas, con una proporción entre altura y diámetro superior a 1.

30 Para la fabricación de piezas moldeadas de dos o más capas se disponen sucesivamente varios dispositivos de llenado, sin expulsar la primera capa ligeramente comprimida antes de realizar el llenado posterior. Realizando el proceso de un modo apropiado se pueden fabricar tabletas revestidas y tabletas de puntos, cuya estructura es similar a la de las capas de la cáscara de la cebolla, pero en el caso de las tabletas de puntos la cara superior del núcleo o de las capas del núcleo no queda recubierta, sino que queda visible. Se pueden fabricar también tabletas cóncavas (tipo artesa), que en su cara superior presentan una artesa (una cavidad hueca abierta por una cara y
35 delimitada por una superficie de base y camellones laterales).

Son preferidos según la invención los procedimientos de este tipo para la fabricación de tabletas de detergente para máquinas lavavajillas, caracterizados porque se prepara una mezcla previa dividida en partículas, formada por:

- 40 a) del 5 al 50 % en peso de citrato
- b) del 1 al 20 % en peso de ácido cítrico
- c) del 0,1 al 40 % en peso de polímero(s) aniónico(s)

45 y se prensa para fabricar una tableta cóncava.

Después de la compresión, los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza tienen una gran estabilidad. La resistencia a la rotura de los artículos moldeados cilíndricos puede valorarse con la magnitud de la resistencia a la rotura diametral. Esta puede terminarse con la fórmula:

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

50 en la que σ significa el esfuerzo de rotura diametral (diametral fracture stress, DFS) en Pa, P es la fuerza en N, que se aplica sobre el artículo moldeado en forma de presión y provoca su rotura, D es el diámetro del artículo moldeado en metros y t la altura del artículo moldeado.

55 Es también objeto de la presente solicitud un procedimiento para lavar vajillas en una máquina lavavajillas empleando los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas de la invención, para ello las tabletas de detergente para máquinas lavavajillas se dosifican a la cavidad interior de la máquina lavavajillas con preferencia durante

el transcurso del programa de lavado, antes de iniciarse el paso principal de enjuague o en el curso del paso principal de enjuague. La dosificación o la introducción del producto de la invención en la cavidad interior de la máquina lavavajillas puede realizarse manualmente, pero el producto se dosifica con preferencia por la cámara de dosificación a la cavidad interior de la máquina lavavajillas. Durante el proceso de lavado no se dosifica con preferencia ningún descalcificador adicional del agua ni abrillantador adicional alguno a la cavidad interior de la máquina lavavajillas. Otro objeto de la invención es un kit para una máquina lavavajillas que contiene:

- a) una tableta de detergente para máquinas lavavajillas de la invención;
- b) un prospecto, que indica al usuario que el detergente para máquinas lavavajillas debe emplearse sin añadir abrillantador ni sal descalcificadora.

Los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención despliegan sus propiedades limpiadoras ventajosas en especial en los procesos de lavado realizados a baja temperatura. Los procesos de lavado de vajillas preferidos en los que se emplea el producto de la invención están caracterizados, pues, porque estos procesos se realizan a temperaturas como máximo de 55°C, con preferencia como máximo de 50°C.

Ejemplos

Se prensan 20 g de cada una de las tres mezclas previas distintas, divididas en partículas, con una fuerza de 50 kN para formar tabletas de un peso de 20 g.

La composición de las mezclas previas se recoge en la siguiente tabla.

materia prima	V1	V2	E1
fosfonato	1,94	1,94	1,94
tensioactivo no iónico	5,66	5,66	5,66
citrato sódico dihidratado	22,39	22,39	22,39
ácido cítrico anhidro	5,76	5,76	5,76
sosa	32,36	32,36	32,36
percarbonato sódico	17,04	17,04	17,04
TAED	4,17	4,17	4,17
ácido poliacrílico ¹	9,06	--	--
ácido polifosfónico ²	--	9,06	--
polímero aniónico ³	--	--	9,06
diversos, hasta completar	100	100	100
¹ sal sódica del ácido poliacrílico			
² copolímero provisto de grupos ácido sulfónico sin monómeros no iónicos, sal sódica			
³ polímero aniónico, sal sódica, formado por:			
i) monómeros provistos de grupos ácido			
ii) otros monómeros no iónicos			

Se determina la dureza de rotura de las tabletas fabricadas. Los resultados se recogen en la tabla siguiente. (Los valores indicados son valores promedio en cada caso de 10 mediciones.)

	V1	V2	E1
dureza de la tableta [N]	224	245	301

De estos resultados se desprende que la dureza de las tabletas provistas de citrato y ácido cítrico mejora notablemente con la adición de copolímeros aniónicos modificados con grupos hidrófobos.

REIVINDICACIONES

1. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas de una o varias capas, fabricada por prensado de material dividido en partículas, caracterizada porque por lo menos una fase A de la tableta contiene:
- 5 a) del 5 al 50 % en peso de citrato
 b) del 1 al 20 % en peso de ácido cítrico
 c) del 0,1 al 40 % en peso de polímero(s) aniónico(s) modificado(s) con grupos hidrófobos, formado por:
- 10 i) del 5 al 95 % en peso de monómeros provistos de grupos ácido
 ii) del 5 al 95 % en peso de otros monómeros no iónicos,
- los porcentajes se refieren a su peso total.
2. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según la reivindicación 1, caracterizada porque la fase A de la tableta contiene del 10 al 45 % en peso y en especial del 15 al 40 % en peso de citrato, con preferencia de citrato sódico, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.
- 15 3. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la fase A de la tableta contiene del 2 al 15 % en peso y en especial del 5 al 12 % en peso de ácido cítrico, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.
- 20 4. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción ponderal entre el citrato y el ácido cítrico en la fase A de la tableta se sitúa entre 40:1 y 2:1, con preferencia entre 30:1 y 2:1 y en especial entre 20:1 y 2:1.
- 25 5. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la fase A de la tableta contiene el polímero aniónico c) en cantidades del 0,2 al 20 % en peso, con preferencia del 0,5 al 15 % en peso y en especial del 1,0 al 10 % en peso, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.
- 30 6. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el polímero aniónico c) es un copolímero de un ácido carboxílico, con preferencia de ácido acrílico, de ácido metacrílico o de ácido maleico.
- 35 7. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el polímero aniónico c) es un copolímero formado por
- 40 i) un monómero provisto de grupos ácido carboxílico
 ii) un monómero provisto de grupos ácido sulfónico
 iii) un monómero no iónico.
8. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la fase A de la tableta contiene menos del 20 % en peso, con preferencia menos del 10 % en peso y en especial menos del 5 % en peso de fosfato, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.
- 45 9. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la fase A de la tableta contiene entre 1 y 60 % en peso, con preferencia entre 5 y 55 % en peso y en especial entre 10 y 50 % en peso de carbonato, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.
- 50 10. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene del 0,2 al 5 % en peso, con preferencia del 0,5 al 5 % en peso y en especial del 0,1 al 4 % en peso de formulación o formulaciones de enzima, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.
- 55 11. Tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en especial del 4 al 12 % en peso de percarbonato sódico, porcentajes referidos en cada caso a su peso total.
- 60 12. Procedimiento de fabricación de una tableta de detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se prepara una mezcla previa dividida en partículas, formada por:
- a) del 5 al 50 % en peso de citrato
 b) del 1 al 20 % en peso de ácido cítrico
 c) del 0,1 al 40 % en peso de polímero(s) aniónico(s)
- 65 y se prensa para formar una fase de la tableta.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la mezcla previa dividida en partículas tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,4 y 3,0 mm, con preferencia entre 0,6 y 2,5 mm y en especial entre 0,8 y 2,0 mm.
- 5
14. Procedimiento para lavar vajillas en una máquina lavavajillas empleando detergentes para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones de 1 a 11.
- 10
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque durante el proceso de lavado no se dosifica a la cavidad interior de la máquina lavavajillas ningún descalcificador adicional ni abrillantador adicional alguno.