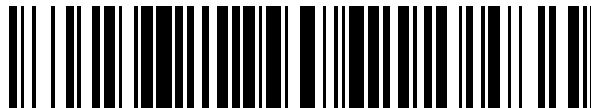


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 886**

51 Int. Cl.:

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 1/722 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2008 E 08803450 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2185674**

54 Título: **Detergentes**

30 Prioridad:

10.09.2007 DE 102007042860

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

15.02.2013

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**ZIPFEL, JOHANNES;
WARKOTSCH, NADINE;
KESSLER, ARND y
NITSCH, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 395 886 T3

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

DESCRIPCIÓN

Detergentes

5 La presente solicitud de patente describe productos de limpieza (detergentes), en especial productos de limpieza para máquinas lavavajillas. Son objeto de esta solicitud en especial los productos para máquinas lavavajillas, que contienen una combinación de tensioactivos no iónicos específicos y de polímeros aniónicos.

10 El consumidor dispone de múltiples formas de presentación de productos lavavajillas. Aparte de los productos lavavajillas manuales líquidos tradicionales, con la generalización de las máquinas lavavajillas domésticas han conseguido una gran importancia los productos para estas máquinas lavavajillas. Estos productos para máquinas lavavajillas se ponen a disposición del consumidor normalmente en forma sólida, por ejemplo en forma de polvo o de tableta, pero cada vez más también en forma líquida.

15 Uno de los objetivos principales de los fabricantes de productos de limpieza para máquinas consiste en mejorar la eficacia limpiadora de estos productos, además en los últimos tiempos la atención se ha centrado principalmente en conseguir la eficacia limpiadora realizando los procesos de lavado a baja temperatura o bien realizando los procesos de lavado con bajo consumo de agua. Para ello se han incorporado a los productos de limpieza con preferencia nuevos ingredientes, por ejemplo tensioactivos, polímeros o blanqueantes más eficaces. Sin embargo, los nuevos
20 ingredientes están disponibles solamente en cantidades limitadas y por motivos ecológicos y económicos la cantidad utilizada de estos nuevos ingredientes en cada proceso de lavado no puede aumentar de forma discrecional, por lo tanto existen límites naturales que esta estrategia no debe rebasar.

25 Aparte del poder de limpieza y de abrillantado, un producto para máquinas lavavajillas deberá tener como característica esencial un gran poder de secado. El secado de la vajilla se produce fundamentalmente por el propio calor de dicha vajilla al final del proceso de lavado a máquina, por ello los procedimientos de lavado a temperatura elevada se caracterizan normalmente por un mejor secado con respecto a los procedimientos de lavado realizados a baja temperatura. Sin embargo los procedimientos de lavado a temperaturas elevadas se caracterizan también de modo
30 inevitable por un mayor consumo energético y, por lo tanto, por mayores costes para las personas y para el medio ambiente.

35 Por consiguiente, debido a que los procedimientos de lavado a baja temperatura por sus ventajas económicas y ecológicas están copando cada vez más el interés de los consumidores y los fabricantes de las máquinas lavavajillas cada vez toman más en consideración este deseo de los clientes y elaboran los correspondientes programas de lavado, los fabricantes de productos para máquinas lavavajillas se plantean la necesidad de desarrollar productos de limpieza que incluso en estas condiciones marco cambiantes (con preferencia en el conjunto de condiciones marco existentes en el mercado, es decir, los programas de lavado) desplieguen un perfil de eficacia consolidado, incluso mejorado.

40 En el documento DE 101 331 37 se describen productos líquidos acuosos para máquinas lavavajillas, que pueden contener tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con grupos terminales cerrados.

45 En este escenario técnico se sitúa el cometido de esta solicitud, que consiste en desarrollar un producto para máquinas lavavajillas, que incluso en los procesos de lavado a baja temperatura o en los procesos de lavado con poco consumo de agua despliegue un buen efecto limpiador y abrillantador y produzca un mejor secado de la vajilla limpia.

50 Este objetivo se alcanza con un producto para máquinas lavavajillas que contenga una combinación específica de tensioactivos no iónicos y de polímeros aniónicos.

Un objeto de la presente solicitud es, pues, un producto para máquinas lavavajillas, que contiene:

- a) del 10 al 60 % en peso de sustancia portadora (builder)
- b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general

55 $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$,

60 en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y "x" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15.

- c) un copolímero aniónico, formado por
 - i) ácidos carboxílicos insaturados
 - ii) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico,

65

caracterizado porque la proporción ponderal entre los ingredientes c) y b) se sitúa en un valor inferior a 3:1.

Como primer componente esencial, los productos para máquinas lavavajillas de la invención contienen una o varias sustancias portadoras (builder). La porción ponderal de las sustancias portadoras (builder) en el peso total de los productos para máquinas lavavajillas de la invención se sitúa con preferencia entre el 15 y el 50 % en peso y en especial entre el 20 y el 40 % en peso. Pertenecen al grupo de las sustancias portadoras (builder) en especial los carbonatos, fosfatos, sustancias portadoras complementarias (cobuilder) orgánicas y los silicatos.

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

Como sustancias portadoras complementarias (cobuilder) orgánicas cabe mencionar en especial a los policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas y sustancias portadoras complementarias orgánicas. Estos grupos de materiales se describen a continuación.

Son sustancias portadoras (builder) orgánicas utilizables 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 llevan más de un grupo funcional ácido. Son ejemplos de ello el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que su utilización no sea objeto de objeciones ecológicas, así como las mezclas de los mismos. Además de su acción como sustancias portadoras (builder), los ácidos libres tienen también normalmente la propiedad de un componente acidulante y sirven por tanto a ajustar el pH a un valor más bajo o más suave de los detergentes o productos de limpieza. Cabe mencionar en especial al ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

Los productos para máquinas lavavajillas especialmente preferidos de la invención contienen el citrato como una de sus sustancias portadoras (builder) esenciales. Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas, caracterizados porque contienen entre el 2 y el 40 % en peso, con preferencia entre el 5 y el 30 % en peso y en especial entre el 7 y el 20 % en peso de citrato. Además de los fosfatos, el citrato y el ácido cítrico ha demostrado ser las sustancias portadoras (builder) más eficaces, en combinación con el fosfonato, en especial con el ácido 1-hidroxietano,1,1-difosfónico, y con los copolímeros que tienen grupos ácido sulfónico, en términos de eficacia limpiadora, por ejemplo abrillantado y en especial inhibición de la formación de depósitos.

Como sustancias portadoras (builder) son también apropiados los policarboxilatos polímeros, tales son por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo las que tienen un peso molecular comprendido entre 500 y 70000 g/mol. Debido a su mejor solubilidad pueden ser preferidos dentro de este grupo los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares comprendidos entre 2000 y 10000 g/mol y con preferencia especial entre 3000 y 5000 g/mol.

Son también apropiados los policarboxilatos copolímeros, en especial los del ácido acrílico con el ácido metacrílico y los de ácido acrílico o de ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente indicados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Sus pesos moleculares relativos, referidos a los ácidos libres, se sitúa en general entre 2000 y 70000 g/mol, con preferencia entre 20000 y 50000 g/mol y en especial entre 30000 y 40000 g/mol.

El contenido de los policarboxilatos (co-)polímeros dentro de los productos para máquinas lavavajillas se sitúa con preferencia entre el 0,5 y el 20 % en peso y en especial entre el 3 y el 10 % en peso.

$\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 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 el 2, 3 ó 4, e "y" es un número de 0 a 33, con preferencia de 0 a 20.

Los productos para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener como sustancia portadora (builder) silicatos laminares cristalinos de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 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 el 2, 3 ó 4, e "y" es un número de 0 a 33, con preferencia de 0 a 20.

Aparte de los citratos, los fosfatos han demostrado ser las sustancias portadoras (builder) más eficaces en lo que respecta a poder limpiador. Entre el gran número de fosfatos que son productos comerciales, los más importantes para la industria de los detergentes y productos de limpieza son los fosfatos de metales alcalinos, con preferencia especial el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico).

A los fosfatos de metales alcalinos se les atribuye la denominación genérica de las sales de metales alcalinos (en

especial sódicas y potásicas) de distintos ácidos fosfóricos, entre los que cabe distinguir entre el ácido metafosfórico ($(\text{HPO}_3)_n$) y el ácido ortofosfórico H_3PO_4 aparte de otros compuestos de peso molecular más elevado. Los fosfatos reúnen en sí varias ventajas: actúan como portadores alcalinos, evitan las deposiciones de cal sobre las partes (piezas) de las máquinas o las incrustaciones de cal en los tejidos y contribuyen además a aumentar la eficacia limpiadora.

Los fosfatos especialmente importantes desde el punto de vista industrial son el trifosfato pentasódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato sódico) así como la sal potásica equivalente, el trifosfato pentapotásico, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato potásico). Según la invención se emplean también con preferencia los tripolifosfatos sódico-potásicos.

Si en el contexto de la presente solicitud se emplean fosfatos como sustancias detergentes y limpiadoras activas en los detergentes o productos de limpieza, entonces los productos preferidos contendrán este o estos fosfatos, con preferencia fosfatos de metales alcalinos, con preferencia especial el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico), en cantidades el 2 al 50 % en peso, con preferencia del 2 al 30 % en peso y en especial del 3 al 25 % en peso, con preferencia especial del 3 al 15 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza.

Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos que tienen un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que se disuelven con preferencia de modo retardado y tienen propiedades de detergentes secundarios.

En los productos para máquinas lavavajillas preferidos de la invención se limita el contenido de silicatos, referido al peso total del producto para máquinas lavavajillas, a cantidades inferiores al 10 % en peso, con preferencia inferiores al 5 % en peso y en especial inferiores al 2 % en peso. Los productos para máquinas lavavajillas especialmente preferidos de la invención no contienen silicatos. Obviamente, los productos para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener las sustancias portadoras (builder) recién mencionadas no solo en forma de sustancias individuales, sino también en forma de mezclas de dos, tres, cuatro o más sustancias portadoras (builder).

Como complemento de las sustancias portadoras (builder) mencionadas anteriormente, los productos de la invención pueden contener hidróxidos de metales alcalinos. Estos portadores alcalinos se emplean en los productos de limpieza con ventaja solo en cantidades pequeñas, con preferencia en cantidades inferiores al 10 % en peso, con preferencia inferiores al 6 % en peso, con preferencia especial inferiores al 5 %, con preferencia muy especial entre el 0,1 y el 5 % en peso y en especial entre el 0,5 y el 5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto de limpieza.

Los productos para máquinas lavavajillas especialmente preferidos se caracterizan porque contienen por lo menos dos sustancias portadoras (builder) elegidas entre el grupo de los fosfatos, carbonatos y citratos, el porcentaje en peso de estas sustancias portadoras (builder), referido al peso total del producto para máquinas lavavajillas, se sitúa con ventaja entre el 2 y el 50 % en peso, con preferencia entre el 5 y el 40 % en peso y en especial entre el 10 y el 30 % en peso. La combinación de dos o más sustancias portadoras (builder) del grupo recién mencionado ha demostrado ser ventajosa para la eficacia limpiadora y abrillantadora de los productos para máquinas lavavajillas de la invención.

Algunas formulaciones ilustrativas de los productos para máquinas lavavajillas preferidos de la invención se recogen en las siguientes tablas.

| componente | formulación 1 [% en peso] | formulación 2 [% en peso] | formulación 3 [% en peso] | formulación 4 [% en peso] |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| tripolifosfato | 5-50 | 5-35 | -- | -- |
| citrato | --*** | -- | 5-30 | 5-20 |
| carbonato | 2-45 | 2-35 | 2-45 | 2-35 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0,2-10 | 0,5-8 | 1-6 |
| copolímero aniónico** | 0,1-20 | 0,1-20 | 0,1-20 | 0,1-20 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |
| componente | formulación 5 [% en peso] | formulación 6 [% en peso] | formulación 7 [% en peso] | formulación 8 [% en peso] |
| tripolifosfato potásico | 5-50 | 5-35 | -- | -- |
| citrato | --*** | -- | 5-30 | 5-20 |
| carbonato sódico | 2-45 | 2-35 | 2-45 | 2-35 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0,2-10 | 0,5-8 | 1-6 |
| copolímero aniónico** | 0,1-20 | 0,1-20 | 0,1-20 | 0,1-20 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |

* tensioactivo no iónico de la fórmula general $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_z\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$,

en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y "x" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15;

** copolímero aniónico, formado por

i) ácidos carboxílicos insaturados

ii) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico,

*** "-" significa en esta tabla y en las siguientes que la formulación no contiene este componente

- 5 Como segundo componente esencial, los productos para máquinas lavavajillas de la invención contienen tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3O)]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3O)]_zCH_2CH(OH)R^2$. La adición de tensioactivos ha demostrado ser ventajosa en especial en relación con el abrillantado y el secado. En una forma preferida de ejecución, el producto para máquinas lavavajillas contiene el tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3O)]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3O)]_zCH_2CH(OH)R^2$ en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, con preferencia del 0,2 al 10 % en peso, con preferencia especial del 0,5 al 8 % en peso y en especial del 1,0 al 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.
- 10 Son preferidos según la invención los tensioactivos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto alquilo o alqueno C_{2-40} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado; A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$; y "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 90, pudiendo "x", "y" y/o "z" se también 0.
- 15 Son preferidos en especial los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados, que se ajustan a la fórmula general $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos e "y" tiene un valor entre 15 y 120, con preferencia entre 20 y 100, en especial entre 20 y 80. Pertenecen al grupo de estos tensioactivos no iónicos por ejemplo los hidroxiésteres mixtos de la fórmula general $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{6-26}$, por ejemplo el (alcohol graso C_{8-12})-(EO)₂₂₋₂-hidroxideciléter y los (alcohol graso C_{4-22})-(EO)₄₀₋₈₀-2-hidroxialquiléteres.
- 20 Son también preferidos los tensioactivos de la fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3O)]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 0,5 y 4, con preferencia entre 0,5 y 1,5 e "y" tiene un valor por lo menos de 15.
- 25 Son también preferidos según la invención los tensioactivos de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3O)]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 1 y 40 e "y" tiene un valor entre 15 y 40, dichas unidades alqueno son aleatorias $[CH_2CH(CH_3O)]$ y $[CH_2CH_2O]$, es decir, están presentes en forma de distribución estadística aleatoria.
- 30 Pertenecen también al grupo de los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados preferidos b) los tensioactivos no iónicos de la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3O)]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia entre sí se elige entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, pero significa con preferencia $-CH_3$ y "x" e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos en los que $R^3 = -CH_3$ y "x" adopta valores de 15 a 32 e "y" adopta los valores de 0,5 y de 1,5.
- 35 Con la utilización de los tensioactivos no iónicos recién descritos, que tienen un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos alquilo terminales, puede mejorarse notablemente la eficacia de abrillantado y el secado con respecto a los alcoholes grasos polialcoxilados convencionales que no tienen grupos hidroxilo libres.
- 40 Las longitudes de cadenas C y los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación indicados de los tensioactivos no iónicos mencionados previamente son valores promedio estadísticos, que para un producto concreto pueden adoptar valores enteros o fraccionarios. Debido al procedimiento de obtención, los productos comerciales que se ajustan a las fórmulas mencionadas no están formados por lo general por un único representante, sino por mezclas, por lo cual los valores promedio tanto de las longitudes de cadenas C como de los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación pueden tener valores fraccionarios.
- 45 Obviamente, los tensioactivos no iónicos mencionados previamente pueden utilizarse no solo a título individual, sino también en forma de mezclas de tensioactivos formadas por dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Se denominan mezclas de tensioactivos no aquellas mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad se ajustan a una de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, sino con mayor propiedad aquellas mezclas que contienen dos,

tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos que pueden describirse mediante diversas fórmulas generales descritas previamente o mediante otras fórmulas generales.

5 Son especialmente preferidos los son tensioactivos no iónicos b), que tienen un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. Es o son especialmente preferidos el o los tensioactivos no iónicos b) 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.

10 Un tercer componente característico de los productos para máquinas lavavajillas de la invención son los copolímeros c) que contienen grupos ácido sulfónico, que, aparte del o de los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico, incluyen por lo menos un ácido carboxílico insaturado. Los copolímeros c) pueden estar formados por dos, tres, cuatro o más unidades de monómeros distintos. Los productos preferidos para máquinas lavavajillas contienen el polímero c) en cantidades del 0,2 al 18 % en peso, con preferencia del 0,5 al 15 % en peso y en especial del 1,0 al 12 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto para máquinas lavavajillas.

15 Como ácido o ácidos carboxílicos insaturados se utiliza/utilizan con preferencia especial los ácidos carboxílicos insaturados. Se emplean 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 sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH, tienen los significados definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono.

25 Es, pues, especialmente preferido un producto para máquinas lavavajillas, que contiene:

25 a) de 10 al 60 % en peso de sustancia portadora (builder)
b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general

30 $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2,$

en la que R¹ significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 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" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15.

35 c) del 0,1 al 20 % en peso de un copolímero aniónico, formado por:
i) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -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 sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH, tienen los significados definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;
ii) monómero o monómeros provistos de grupos ácido sulfónico.

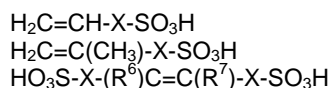
45 Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenil-crotónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido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

Entre los monómeros provistos de grupos ácido sulfónico son preferidos los de la fórmula

50 $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H,$

en la que de R⁵ a R⁷ 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 sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH, o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n, dicha n significa un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k, dicha k significa un número de 1 a 6, -C(O)NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

60 Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



65

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, que se elige 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)-

- 5 Los monómeros especialmente preferidos que contienen grupos ácido sulfónico son el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido metaliloxibencenosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)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, metacrilato, la sulfometilmetacrilamida y las mezclas de dichos ácidos o de sus sales solubles en agua.

15 Dentro de los polímeros, los grupos ácido sulfónico pueden estar presentes en forma total o parcialmente neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido de algunos o de todos los grupos ácido sulfónico se ha sustituido por iones metálicos, con preferencia iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. Es preferida según la invención la utilización de copolímeros provistos de grupos ácido sulfónico total o parcialmente neutralizados.

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

25 El peso molecular de los copolímeros provistos de grupos sulfo y empleados con preferencia según la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros a la finalidad de uso deseada. Los productos preferidos para máquinas lavavajillas se caracterizan porque los copolímeros tienen pesos moleculares de 2000 a 200.000 g/mol¹, con preferencia de 4000 a 25.000 g/mol¹ y en especial de 5000 a 15.000 g/mol¹.

Por consiguiente, los productos para máquinas lavavajillas, especialmente preferidos según la invención, contienen:

- 30 a) del 10 al 60 % en peso de sustancia portadora (builder)
b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general:



35 en la que R¹ significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 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" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15.

- 40 c) del 0,1 al 20 % en peso de un copolímero aniónico, formado por:
i) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula R¹(R²)C=C(R³)COOH, en la que de R¹ a R³ 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 sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH, tienen los significados definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;
45 ii) monómero o monómeros provistos de grupos ácido sulfónico de la fórmula R⁵(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H, en la que de R⁵ a R⁷ 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 sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH, o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n-, dicha n significa un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k-, dicha k significa un número de 1 a 6, -C(O)NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

55 Algunas formulaciones ilustrativas de los productos preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se recogen en las tablas siguientes.

| componente | formulación 9 [% en peso] | formulación 10 [% en peso] | formulación 11 [% en peso] | formulación 12 [% en peso] |
|-------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| tripolifosfato | 5-50 | 5-35 | 5-55 | 5-35 |
| carbonato | 2-45 | 2-35 | 2-35 | 2-35 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0,2-10 | 0,5-8 | 1-6 |
| copolímero aniónico** | 0,1-20 | 0,2-18 | 0,5-15 | 1-12 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |

| componente | formulación 13 [% en peso] | formulación 14 [% en peso] | formulación 15 [% en peso] | formulación 16 [% en peso] |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| tripolifosfato potásico | 5-50 | 5-35 | 5-55 | 5-35 |
| carbonato sódico | 2-45 | 2-35 | 2-35 | 2-35 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0,2-10 | 0,5-8 | 1-6 |
| copolímero aniónico** | 0,1-20 | 0,2-18 | 0,5-15 | 1-12 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |

* tensioactivo no iónico de la fórmula general



en la que R¹ significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 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" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15;

** copolímero aniónico, formado por:

i) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula R¹(R²)C=C(R³)COOH, en la que de R¹ a R³ 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 sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH, tienen los significados definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;

ii) monómero o monómeros provistos de grupos ácido sulfónico de la fórmula R⁵(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H, en la que de R⁵ a R⁷ 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 sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH, o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n, dicha n significa un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k, dicha k significa un número de 1 a 6, -C(O)NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

En otra forma preferida de ejecución, los copolímeros c) aparte del monómero provisto de grupos carboxilo y del monómero provisto de grupos ácido sulfónico contienen también por lo menos un monómero no iónico, con preferencia hidrófobo. Con la utilización de estos polímeros modificados para que tengan carácter hidrófobo se consigue mejorar en especial el efecto de abrillantado de los productos para máquinas lavavajillas de la invención.

5

Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas, caracterizados porque el producto para máquinas lavavajillas contiene como polímero aniónico c) un copolímero formado por:

10

- i) un ácido o ácidos carboxílicos insaturados,
- ii) un monómero o monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- iii) otro u otros monómeros no iónicos.

15

Como monómeros no iónicos se emplean con preferencia los monómeros de la fórmula general R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, en la que de R¹ a R³ 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 R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono.

20

Es, pues, otro objeto preferido de esta solicitud un producto para máquinas lavavajillas, que contiene:

- a) del 10 al 60 % en peso de sustancia portadora (builder)
- b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general

25



en la que R¹ significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 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" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15;

30

c) del 0,1 al 20 % en peso de un copolímero aniónico, que incluye:

35

- i) ácido o ácidos carboxílicos insaturados
- ii) monómero o monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- iii) monómeros de la fórmula general R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, en la que de R¹ a R³ 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 R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono.

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

En lo que respecta al poder abrillantador y al secado de la vajilla ha demostrado ser ventajoso, en especial en caso de un procedimiento de lavado a temperatura baja, que la proporción ponderal entre los componentes c) y b) sea inferior a 2,8:1. La proporción ponderal entre los ingredientes c) y b) indica la relación entre las aportaciones ponderales de los componentes c) y b) al peso total del producto para máquinas lavavajillas. En el caso de la proporción ponderal entre los componentes c) y b) sea inferior a 3:1, entonces la porción ponderal del tensioactivo b) debería ser por lo menos un tercio del peso total del polímero aniónico c). Cuando la porción ponderal del polímero aniónico se sitúa en el 9 % del peso total del producto para máquinas lavavajillas, entonces la porción ponderal del tensioactivo se situará por tanto por lo menos en el 3 % en peso del peso total del producto para máquinas lavavajillas.

Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la proporción ponderal entre los ingredientes c) y b) es menor que 2,8:1, con preferencia menor que 2,5:1, con preferencia especial menor que 2,2:1 y se situará en especial entre 2,2:1 y 1:10.

Como componente adicional, los productos para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener fosfonato(s). El peso total del fosfonato, se situará con ventaja entre el 0,5 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 1,0 y el 9 % en peso y en especial entre el 1,5 y el 7 % en peso, con preferencia especial entre el 2,0 y el 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto para máquinas lavavajillas.

Gracias a la utilización de los fosfonatos, en especial cuando la cantidad de fosfonato se sitúa por encima del 1,5 % del peso total del producto para máquinas lavavajillas, puede mejorarse de modo sorprendente el poder limpiador de suciedades blanqueables. Esto es válido en especial en el caso de productos para máquinas lavavajillas que no llevan blanqueantes.

Los fosfonatos secuestrantes (quelantes) abarcan una serie de compuestos distintos, por ejemplo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o el ácido dietilenotriaminopentametileno-fosfónico (DTPMP). En esta solicitud son especialmente preferidos los hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante como sustancia portadora complementaria (cobuilder) el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se emplea con preferencia en forma de sal sódica; la sal disódica tiene un pH neutro y la sal tetrasódica tiene un pH básico (pH 9). Como aminoalcanosulfonatos se toman en consideración con preferencia el etileno-diaminotetrametileno-fosfonato (EDTMP), el dietilenotriaminopentametileno-fosfonato (DTPMP) y sus homólogos superiores. Se emplean con preferencia en forma de sales sódicas de reacción neutra, por ejemplo como la sal sódica de EDTMP o como la sal hepta- y octa-sódica de DTPMP. Entre el grupo de los fosfonatos se emplea con preferencia el HEDP.

Un producto para máquinas lavavajillas preferido en el contexto de esta solicitud contienen uno o varios fosfonatos del grupo formado por:

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

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

Son especialmente preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas, que como fosfonato contienen el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) .

Algunas formulaciones ilustrativas de los productos preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se recogen

en las tablas siguientes.

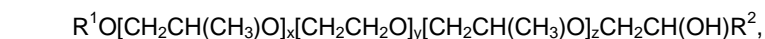
| componente | formulación 17 [% en peso] | formulación 18 [% en peso] | formulación 19 [% en peso] | formulación 20 [% en peso] |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| tripolifosfato | 5-50 | 5-35 | 5-55 | 5-35 |
| carbonato | 2-45 | 2-35 | 2-35 | 2-35 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0,2-10 | 0,5-8 | 1-6 |
| copolímero aniónico** | 0,1-20 | 0,2-18 | 0,5-15 | 1-12 |
| fosfonato | 0,5-10 | 1-9 | 1,5-7 | 2,0-5 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |
| componente | formulación 21 [% en peso] | formulación 22 [% en peso] | formulación 23 [% en peso] | formulación 24 [% en peso] |
| tripolifosfato potásico | 5-50 | 5-35 | 5-55 | 5-35 |
| carbonato sódico | 2-45 | 2-35 | 2-35 | 2-35 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0,2-10 | 0,5-8 | 1-6 |
| copolímero aniónico** | 0,1-20 | 0,2-18 | 0,5-15 | 1-12 |
| fosfonato | 0,5-10 | 1-9 | 1,5-7 | 2,0-5 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |

* tensioactivo no iónico de la fórmula general
 $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$,
 en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y "x" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15;
 ** copolímero aniónico, formado por:
 i) un ácido o ácidos carboxílicos insaturados,
 ii) un monómero o monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

5 Como alternativa a los fosfonatos empleados con preferencia según la invención puede utilizarse también como quelante (secuestrante) en los productos para máquinas lavavajillas el ácido metilglicinadiacético (MGDA). De todos modos, con los fosfonatos se consiguen resultados de limpieza mucho mejores en el caso de suciedades blanqueables y mejores resultados de abrillantado, por lo cual hay que dar prioridad el fosfonato en detrimento del MGDA.

10 Es, pues, un objeto alternativo de la presente solicitud un producto para máquinas lavavajillas, que contiene:

- a) del 10 al 60 % en peso de sustancia portadora (builder)
 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general



en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y "x" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15;

20 c) un copolímero aniónico, que incluye:

- i) ácidos carboxílicos insaturados
 ii) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico,

25 caracterizado porque la proporción ponderal entre los ingredientes c) y b) es inferior a 3:1 y el producto para máquinas lavavajillas contiene además el MGDA. Los productos de limpieza preferidos contienen el MGDA en cantidades superiores al 10 % en peso, con preferencia superiores al 15 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto para máquinas lavavajillas.

30 Para incrementar la potencia limpiadora, los productos para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener también enzimas. Pertenecen a ellas en especial las proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como con preferencia sus mezclas. Estas enzimas en principio son de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para el uso en detergentes o productos de limpieza, 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.

40 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.

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

10 Otros ejemplos de enzimas que pueden utilizarse según la invención son las 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*.

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

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

25 Una proteína y/o enzima puede protegerse en especial durante el almacenaje contra el deterioro causado por ejemplo por la inactivación, la desnaturalización o la descomposición debidas por ejemplo a factores físicos, a la oxidación o la descomposición proteolítica. En la obtención microbiana de las proteínas y/o las enzimas es preferida en especial la inhibición de la proteólisis, sobre todo cuando los productos también contienen proteasas. Los detergentes o productos de limpieza pueden contener estabilizadores para esta finalidad; la preparación de tales productos constituye una forma de ejecución preferida de la presente invención.

30 Son especialmente preferidos los procedimientos de lavar vajillas a máquina, en los que el producto para máquinas lavavajillas contiene del 0,1 al 12 % en peso, con preferencia del 0,2 al 10 % en peso y en especial del 0,5 al 8 % en peso de preparación enzimática, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.

35 Las proteasas y amilasas de acción detergente o limpiadora no se suelen emplear como proteínas puras, sino como formulaciones estabilizadas y aptas para el almacenaje y el transporte. Entre estas formulaciones preparadas 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 otros auxiliares.

40 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 ventajoso, estos granulados soltarán poco polvillo, por ejemplo gracias a la aplicación de filmógenos poliméricos, y serán estables al almacenaje gracias al recubrimiento.

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

50 Tal como se desprende de las explicaciones anteriores, la enzima-proteína constituye solamente una fracción del peso total de las preparaciones enzimáticas habituales. Las formulaciones de proteasa y amilasa empleadas 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 enzimática.

60

65

Algunas formulaciones ilustrativas de los productos preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se recogen en las tablas siguientes.

| componente | formulación 25 [% en peso] | formulación 26 [% en peso] | formulación 27 [% en peso] | formulación 28 [% en peso] |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| tripolifosfato | 5-50 | 5-35 | 5-55 | 5-35 |
| carbonato | 2-45 | 2-35 | 2-35 | 2-35 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0,2-10 | 0,5-8 | 1-6 |
| copolímero aniónico** | 0,1-20 | 0,2-18 | 0,5-15 | 1-12 |
| formulación de proteasa | 0,1-12 | 0,2-10 | 0,5-8 | 0,5-8 |
| formulación de amilasa | 0,1-12 | 0,2-10 | 0,5-8 | 0,5-8 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |
| componente | formulación 29 [% en peso] | formulación 30 [% en peso] | formulación 31 [% en peso] | formulación 32 [% en peso] |
| tripolifosfato potásico | 5-50 | 5-35 | 5-55 | 5-35 |
| carbonato sódico | 2-45 | 2-35 | 2-35 | 2-35 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0,2-10 | 0,5-8 | 1-6 |
| copolímero aniónico** | 0,1-20 | 0,2-18 | 0,5-15 | 1-12 |
| formulación de proteasa | 0,1-12 | 0,2-10 | 0,5-8 | 0,5-8 |
| formulación de amilasa | 0,1-12 | 0,2-10 | 0,5-8 | 0,5-8 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |

* tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y "x" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15;

** copolímero aniónico, formado por:

- i) un ácido o ácidos carboxílicos insaturados,
- ii) un monómero o monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

5 Los inhibidores de la corrosión del vidrio son otros componentes preferidos de los productos para máquinas lavavajillas de la invención. Los inhibidores de la corrosión del vidrio impiden la aparición de turbideces, estrías (ráfagas) y rayaduras, pero también el irisado de la superficie de los vidrios que se limpian mecánicamente. Los inhibidores preferidos de la corrosión del vidrio proceden del grupo de las sales de magnesio y/o de cinc y/o de los complejos de magnesio y/o de cinc.

15 El espectro de las sales de cinc preferidas, en particular de ácidos orgánicos, con preferencia especial de ácidos carboxílicos orgánicos, abarca desde las sales, que son difícilmente solubles o insolubles en agua, 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 en agua 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 se determinan con una temperatura del agua de 20°C). Pertenecen al primer grupo de sales de cinc por ejemplo el citrato de cinc, el oleato de cinc y el estearato de cinc; pertenecen al grupo de las sales de cinc solubles por ejemplo el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

20 Como inhibidor de la corrosión del vidrio se emplea con preferencia por lo menos una sal de cinc de un ácido carboxílico orgánico, con preferencia especial una sal de cinc del grupo del estearato de cinc, el oleato de cinc, el gluconato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y/o el citrato de cinc. Son también preferidos el ricinoleato de cinc, el abietato de cinc y el oxalato de cinc.

25 En el contexto de la presente invención, el contenido de sales de cinc dentro de los detergentes o productos de limpieza se situará con ventaja 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 bien el contenido de cinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) se situará entre el 0,01 y el 1 % en peso, con preferencia entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en especial entre el 0,04 y el 0,5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto provisto del inhibidor de la corrosión del vidrio.

35 Los detergentes para máquinas lavavajillas preferidos según la invención contienen además uno o más blanqueantes oxigenados. 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.

5 Los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas en forma de tabletas de la invención se caracterizan porque la tableta contiene del 1,0 al 20 % en peso, con preferencia del 4,0 al 18 % en peso y en especial del 8 al 15 % en peso de blanqueante oxigenado, con ventaja del 1,0 al 20 % en peso, con preferencia del 4,0 al 18 % en peso y en especial del 8 al 15 % en peso de percarbonato sódico.

10 Para conseguir un mejor 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-
15 acilo y/o N-acilo y/o eventualmente grupos benzoílo 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 blan-
20 queo.

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 blan-
25 queo, 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 trípode 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 contie-
30 nen 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-triazaciclo-
35 nonano (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 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (en los que OAc es $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$).

40 Son preferidos según la invención los detergentes para máquinas lavavajillas 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
45 resultado de la limpieza o lavado.

Los detergentes para máquinas lavavajillas empleados según la invención pueden presentarse en formulaciones sólidas o líquidas, pero también en una combinación de formas de presentación sólida y líquida.

50 Como formas de presentación sólidas son apropiadas en especial los polvos, granulados, materiales extrusionados o compactados, en especial las tabletas. Las formas de presentación líquidas, basadas con preferencia en agua y/o disolventes orgánicos, pueden condensarse y presentarse en forma de geles.

Son preferidos según la invención los productos acuosos para máquinas lavavajillas. El contenido de agua de estos
55 detergentes acuosos para máquinas lavavajillas se sitúa con ventaja entre el 10 y el 80 % en peso, con preferencia entre el 20 y el 70 % en peso y en especial entre el 30 y el 60 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto para máquinas lavavajillas.

Debido a que una basicidad notable del producto para máquinas lavavajillas contribuye por un lado a la eficacia
60 limpiadora del producto, pero por otro lado eleva la acción corrosiva e irritante de este producto, los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención están caracterizados porque el producto para máquinas lavavajillas tiene un pH (a 20°C) entre 8 y 12, con preferencia entre 9 y 11,5, en especial entre 9,5 y 11,5. Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas, que como formulación líquida acuosa de baja basicidad tienen un pH (a 20°C) entre 8 y 12, con preferencia entre 9 y 11,5, en especial entre 9,5 y 11,5.

65

- La eficacia limpiadora de los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención puede mejorarse con la adición de disolventes orgánicos. Son, pues, un objeto preferido de la presente solicitud los productos para máquinas lavavajillas, que además de los componentes habituales ya mencionados contienen también por lo menos un disolvente orgánico. Los detergentes líquidos preferidos para máquinas lavavajillas se caracterizan porque el producto para
- 5 máquinas lavavajillas, contiene un disolvente orgánico en cantidades del 0,2 al 15 % en peso, con preferencia del 0,5 al 12 % en peso, con preferencia especial del 1,0 al 10 % en peso, porcentajes referidos al peso de dicho producto.
- Los disolventes orgánicos preferidos proceden por ejemplo de los grupos de los monoalcoholes, dioles, trioles o polioles, de los éteres, ésteres y/o amidas. Son especialmente preferidos los disolventes orgánicos solubles en agua, dichos disolventes "solubles en agua" en el sentido de la presente solicitud son aquellos disolventes que a temperatura ambiente son totalmente solubles en agua, es decir, sin lagunas de mezcla.
- Los disolventes orgánicos preferidos proceden con preferencia del grupo de los alcoholes mono- o polivalentes, alcanolaminas o glicoléteres, en el supuesto de que sean miscibles con agua en el intervalo de concentraciones
- 15 indicado. Los disolventes se eligen con preferencia entre el etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, metiléter del etilenglicol, etiléter del etilenglicol, propiléter del etilenglicol, mono-n-butiléter del etilenglicol, metiléter del dietilenglicol, etiléter del dietilenglicol, metil-, -etil- o -propiléter del propilenglicol, metil-, o -etiléter del dipropilenglicol, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, t-butiléter del propilenglicol y las mezclas de estos disolventes.
- Han demostrado ser especialmente eficaces en lo que respecta a la eficacia limpiadora y, a su vez, en lo que respecta a la eficacia limpiadora de suciedades blanqueables, en especial de las manchas de té, los disolventes orgánicos del grupo de las aminas y/o alcanolaminas orgánicas.
- 25 Como aminas orgánicas son preferidas en especial las alquilaminas primarias y secundarias, las alquilenaminas y las mezclas de estas aminas orgánicas. Pertenecen al grupo de las alquilaminas primarias preferidas la monometilamina, monoetilamina, monopropilamina, monobutilamina, monopentilamina y ciclohexilamina. Pertenecen al grupo de las alquilaminas secundarias preferidas en especial la dimetilamina.
- 30 Son alcanolaminas preferidas en especial las alcanolaminas primarias, secundarias y terciarias y sus mezclas. Las alcanolaminas primarias especialmente preferidas son la monoetanolamina (2-aminoetanol, MEA), monoisopropanolamina, dietiletanolamina (2-(dietilamino)-etanol). Son alcanolaminas secundarias especialmente preferidas la dietanolamina (2,2'-iminodietanol, DEA, bis(2-hidroxi-etil)amina), N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, la diisopropanolamina y la morfolina. Las alcanolaminas terciarias especialmente preferidas son la trietanolamina y la triisopropanolamina.
- 35 La porción ponderal de la alcanolamina dentro del peso total de los detergentes para máquinas lavavajillas preferidos según la invención se sitúa entre el 0,1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 8 % en peso, con ventaja entre el 0,4 y el 6 % en peso y en especial entre el 1 y el 5 % en peso.
- Para conseguir la viscosidad deseada del producto para máquinas lavavajillas de la invención, se añade a estos detergentes con preferencia un espesante.
- 45 Un gran grupo de espesantes especialmente preferidos es el formado por los polímeros totalmente sintéticos, por ejemplo los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, los polímeros vinílicos, los ácidos policarboxílicos, los poliéteres, las poliiminas, poliamidas y poliuretanos. Los espesantes de estos grupos de sustancias son productos comerciales fácilmente asequibles y se comercializan por ejemplo con los nombres comerciales de Acusol[®] 810, Acusol[®] 820 (copolímero de ácido acrílico y éster de ácido metacrílico con (alcohol estearílico-20-EO), al 30% en
- 50 agua, Rohm & Haas), Dapral[®] GT-282-S (alquilpoliglicoléter, Akzo), Deuterol[®] Polymer-11 (copolímero de ácido dicarboxílico, Schöner GmbH), Deuteron[®] XG (heteropolisacárido aniónico basado en la β-D-glucosa, D-manosa, ácido D-glucurónico, Schöner GmbH), Deuteron[®] XN (polisacárido no iónico, Schöner GmbH), Dicrylan[®] Verdicker-O (aducto de óxido de etileno, al 50% en agua/isopropanol, Pfersse Chemie), EMA[®] 81 y EMA[®] 91 (copolímeros de etileno-anhídrido maleico, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (emulsión de poliuretano, al 19-21 % en agua/diglicoléter,
- 55 Rohm & Haas), Mirox[®] AM (dispersión de copolímeros de ácido acrílico-éster acrilato aniónico, al 25% en agua, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (polímero de uretano hidrófobo, Servo Delden), Shellflo[®] S (polisacárido de peso molecular elevado, estabilizado con formaldehído, Shell) y el Shellflo[®] XA (biopolímero de xantano, estabilizado con formaldehído, Shell).
- 60 Más ejemplos de espesantes son el agar-agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, polio-sas, harina de guar, harina de algarroba, almidones, dextrinas, gelatinas, caseína, carboximetilcelulosa, éter de flor de harina, compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, polímeros vinílicos, ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliimi-

nas, poliamidas, ácidos polisilícicos, minerales de arcilla, por ejemplo montmorillonita, las zeolitas y los ácidos silícicos.

5 Ha demostrado ser especialmente ventajoso que los productos para máquinas lavavajillas de la invención contengan el espesante en cantidades entre el 0,1 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 6 % en peso y con preferencia especial entre el 0,4 y el 4 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto para máquinas lavavajillas.

10 Se puede influir también en la colabilidad y en la estabilidad contra la sedimentación de los detergentes líquidos para máquinas lavavajillas preferidos según la invención no solo a través de los espesantes, sino también a través de la proporción entre iones potasio y sodio que contienen estos productos. Han demostrado ser ventajosos los productos líquidos para máquinas lavavajillas preferidos según la invención que tienen una proporción entre iones potasio y sodio superior a 1:1, con preferencia superior a 2:1, con preferencia especial superior a 4:1 y en especial superior a 8:1.

15 La formulación (confección) y envasado de los detergentes líquidos preferidos según la invención se realiza empleando envases solubles en agua o insolubles en agua, que los expertos ya conocen. Los envases pueden ser recipientes que tengan una, dos o más compartimentos.

20 Son especialmente preferidos los envases insolubles en agua de dos o más compartimentos. Dichos recipientes de dos o más compartimentos tienen normalmente una capacidad total comprendida entre 100 y 5000 ml, con preferencia entre 200 y 2000 ml. El volumen de cada uno de los compartimentos se sitúa con preferencia entre 50 y 2000 ml, en especial entre 100 y 1000 ml. Los recipientes preferidos de dos o más compartimentos tienen forma de botella. Los productos para máquinas lavavajillas de la invención se presentan dentro de estos envases con preferencia en forma de formulaciones parciales separadas entre sí. Estas formulaciones parciales no tienen una interfase común que las separe, sino que se hallan en compartimentos separados entre sí dentro del envase y tienen composiciones distintas entre sí.

30 Para la dosificación de los detergentes líquidos preferidos para máquinas lavavajillas, el recipiente de dos o más compartimentos tiene con preferencia por lo menos un orificio de descarga, que puede configurarse por ejemplo en forma de orificio de descarga común para todos los productos existentes en la botella o envase. Son preferidos los recipientes de dos o más compartimentos, en los que cada compartimento dispone de su propio orificio de descarga. Con esta configuración se evita por ejemplo la contaminación de los distintos compartimentos por entrada de componentes procedentes de compartimentos contiguos.

35 Es, pues, otro objeto preferido de la presente solicitud un producto líquido para máquinas lavavajillas de basicidad baja, que tenga un pH (a 20°C) entre 8 y 12, formado por:

- 40 a) del 10 al 60 % en peso de sustancia portadora (builder)
b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general



45 en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y "x" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15;

- 50 c) un copolímero aniónico, que incluye:
i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s)
ii) monómero(s) provisto(s) de grupos ácido sulfónico

55 caracterizado porque el producto para máquinas lavavajillas está envasado en un recipiente de dos o más compartimentos; los compartimentos individuales contienen formulaciones parciales del producto para máquinas lavavajillas.

60 Los datos ponderales indicados anteriores de los componentes detergentes y limpiadores y los datos del pH se refieren obviamente al producto para máquinas lavavajillas resultante de la combinación de todas las formulaciones parciales. En el envase recién descrito y gracias al envase de dos o más compartimentos, las formulaciones parciales individuales envasadas en los compartimentos pueden tener propiedades distintas de las que caracterizan a los productos para máquinas lavavajillas de la invención, en el supuesto de que solo la combinación de todas las formulaciones parciales genere un producto para máquinas lavavajillas de la invención que tenga las propiedades características antes mencionadas y eventualmente las propiedades preferidas.

65 Las formulaciones parciales individuales pueden estar por ejemplo libres de fosfonato o de copolímero aniónico, en el supuesto de que la combinación de todas las formulaciones parciales dé lugar a un producto para máquinas

lavavajillas, que contenga un tensioactivo no iónico b) y un copolímero aniónico, formado por i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) y ii) monómero(s) provisto(s) de grupos ácido sulfónico.

5 De igual manera, los datos indicados previamente sobre el pH de los detergentes para máquinas lavavajillas de basicidad baja preferidos según la invención se refieren al pH de la composición total y no al pH de las formulaciones parciales individuales. Es posible, pues, que las formulaciones parciales individuales tengan valores de pH (a 20°C) inferiores a 8 ó superiores a 12, en el supuesto de que la combinación de las formulaciones parciales dé lugar a un producto para máquinas lavavajillas que tenga (a 20°C) un pH entre 8 y 12.

10 Para la formulación (confección) de los productos para máquinas lavavajillas de la invención en recipientes de dos o más compartimentos ha demostrado ser ventajoso para la estabilidad de las enzimas eventualmente presentes en estos productos que dichas enzimas se formulen junto con un tensioactivo no iónico y se envasen en uno de los compartimentos del recipiente. Gracias a la formulación conjunta de enzima y tensioactivo se ha conseguido mejorar la eficacia limpiadora de estos detergentes.

15 Algunas formulaciones ilustrativas de los productos preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se recogen en las tablas siguientes.

| componente | detergente para máquinas lavavajillas 1 | | detergente para máquinas lavavajillas 2 | |
|-------------------------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| | formulación parcial 1 [% en peso] | formulación parcial 2 [% en peso] | formulación parcial 1 [% en peso] | formulación parcial 2 [% en peso] |
| tripolifosfato | 3-40 | 3-30 | 3-30 | 2-15 |
| carbonato | 0-10 | 3-20 | -- | 4-15 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0-4 | 0,5-8 | -- |
| copolímero aniónico** | 0-10 | 0,2-18 | -- | 1-12 |
| formulación de enzima | 0,1-12 | -- | 0,5-8 | -- |
| agua | 10-80 | 20-70 | 30-70 | 30-70 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |
| componente | detergente para máquinas lavavajillas 3 | | detergente para máquinas lavavajillas 4 | |
| | formulación parcial 1 [% en peso] | formulación parcial 2 [% en peso] | formulación parcial 1 [% en peso] | formulación parcial 2 [% en peso] |
| tripolifosfato potásico | 3-40 | 3-30 | 3-30 | 2-15 |
| carbonato sódico | 0-10 | 3-20 | -- | 4-15 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0-4 | 0,5-8 | -- |
| copolímero aniónico** | 0-10 | 0,2-18 | -- | 1-12 |
| formulación de enzima | 0,1-12 | -- | 0,5-8 | -- |
| agua | 10-80 | 20-70 | 30-70 | 30-70 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |
| componente | detergente para máquinas lavavajillas 5 | | detergente para máquinas lavavajillas 6 | |
| | formulación parcial 1 [% en peso] | formulación parcial 2 [% en peso] | formulación parcial 1 [% en peso] | formulación parcial 2 [% en peso] |
| tripolifosfato | 3-40 | 3-30 | 3-30 | 2-15 |
| carbonato | 0-10 | 3-20 | -- | 4-15 |
| HEDP | 0-4 | 2-6 | 0-4 | 2-6 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0-4 | 0,5-8 | -- |
| copolímero aniónico** | 0-10 | 0,2-18 | -- | 1-12 |
| formulación de proteasa | 0,1-12 | -- | 0,5-8 | -- |
| formulación de amilasa | 0,1-12 | -- | 0,5-8 | -- |
| alcanolamina | - | 0,2-8 | -- | 1-5 |
| agua | 10-80 | 20-70 | 30-70 | 30-70 |
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |
| componente | detergente para máquinas lavavajillas 7 | | detergente para máquinas lavavajillas 8 | |
| | formulación parcial 1 [% en peso] | formulación parcial 2 [% en peso] | formulación parcial 1 [% en peso] | formulación parcial 2 [% en peso] |
| tripolifosfato potásico | 3-40 | 3-30 | 3-30 | 2-15 |
| carbonato sódico | 0-10 | 3-20 | -- | 4-15 |
| HEDP | 0-4 | 2-6 | 0-4 | 2-6 |
| tensioactivo no iónico* | 0,1-15 | 0-4 | 0,5-8 | -- |
| copolímero aniónico** | 0-10 | 0,2-18 | -- | 1-12 |
| formulación de proteasa | 0,1-12 | -- | 0,5-8 | 0,5-8 |
| formulación de amilasa | 0,1-12 | -- | 0,5-8 | 0,5-8 |
| alcanolamina | -- | 0,2-8 | -- | 1-5 |
| agua | 10-80 | 20-70 | 30-70 | 30-70 |

| | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |
| <p>* tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y "x" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15;</p> <p>** copolímero aniónico, formado por:</p> <p>i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s)</p> <p>ii) monómero(s) provisto(s) de grupos ácido sulfónico</p> | | | | |

Es también objeto de la presente solicitud un procedimiento para lavar o limpiar una vajilla en una máquina lavavajillas empleando productos para máquinas lavavajillas de la invención, los detergentes para máquinas lavavajillas se dosifican al interior de la cámara de la máquina lavavajillas con preferencia en el curso del programa de lavado antes de inicial del paso principal de lavado o en curso del paso principal de lavado. La dosificación o la introducción del producto de la invención en la cámara interior de la máquina lavavajillas puede realizarse manualmente, pero el detergente se dosifica con preferencia a la cámara interior mediante o a través de cubeta de dosificación de dicha máquina. En el curso del proceso de lavado no se dosifica con preferencia ningún producto descalcificador adicional ni ningún producto abrillantador adicional a la cámara interior de la máquina lavavajillas. Otro objeto de esta solicitud es un kit que contiene

- a) un producto para máquinas lavavajillas de la invención;
- b) un prospecto, en el que se indica al usuario que el producto para máquinas lavavajillas debe utilizarse sin añadirle ningún otro abrillantador ni sal descalcificadora.

Los productos para máquinas lavavajillas de la invención despliegan sus propiedades limpiadoras ventajosas en especial incluso en los procesos de lavado realizados temperaturas bajas. Los procedimientos de lavado preferidos empleando los detergentes de la invención se caracterizan, pues, porque estos procedimientos se realizan a una temperatura como máximo de 55°C, con preferencia como máximo de 50°C.

Tal como se ha descrito en la introducción, los detergentes de la invención se caracterizan por una mejor eficacia limpiadora de suciedades blanqueables con respecto a los productos convencionales para máquinas lavavajillas. Un objeto de la presente solicitud es, pues, también la utilización de un detergente para máquinas lavavajillas de la invención que permite mejorar el secado cuando se efectúa el lavado en dichas máquinas.

Ejemplos

Se determinan las eficacias de secado, antideposición y de limpieza de un proceso realizado en una máquina lavavajillas en función del tipo de dosificación del detergente para máquinas lavavajillas empleado.

Para ello se lava una vajilla en una máquina (Miele 1730; programa: 55°C, normal, 3 en 1, secado extra) con 33 ml (16,5 ml de V1/V2 o bien en cada caso 16,5 ml de E1/E2) de un detergente para máquinas lavavajillas con agua de una dureza de 21°dH (dH = dureza alemana). La dosificación del detergente para máquinas lavavajillas se realiza en el paso principal del proceso de lavado.

La composición de los detergentes V y E empleados se recoge en la siguiente tabla.

| materia prima | detergente V (mezcla de 50 % en peso de V1 y 50 % en peso de V2) | | detergente E (mezcla de 50 % en peso de E1 y 50 % en peso de E2) | |
|-------------------------------------|--|----------------|--|----------------|
| | V1 [% en peso] | V2 [% en peso] | E1 [% en peso] | E2 [% en peso] |
| KTTP | 17,5 | 10,0 | 17,5 | 10,0 |
| tensioactivo no iónico ¹ | -- | -- | 4,0 | -- |
| tensioactivo no iónico ² | 4,0 | -- | -- | -- |
| proteasa | 2,0 | -- | 2,0 | -- |
| amilasa | 1,0 | -- | 1,0 | -- |
| fosfonato | 3,0 | 5,0 | 3,0 | 5,0 |
| espesante | 4,0 | -- | 4,0 | -- |
| disolvente orgánico | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| polímero aniónico | -- | 8,6 | -- | 8,6 |
| sosa | -- | 7,0 | -- | 7,0 |
| agua, diversos | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 | hasta 100 |

¹ mezcla de hidroxiéteres de la fórmula general $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{6-26}$
² alcohol graso polialcoxilado

ES 2 395 886 T3

5 En lo referente a la eficacia limpiadora (determinada con arreglo a la norma IKW) no se observan diferencias significativas entre las dos variantes del proceso. El índice de secado se determina con arreglo a la norma EN (valor máximo en caso de secado óptimo = 1,0). Los resultados se recogen en la tabla siguiente (los valores indicados son valores promedio de 3 ensayos).

| | V1 | E1 |
|------------------------|---------------------|------------------------|
| índice de secado | 0,40 | 0,60 |
| formación de depósitos | se forman depósitos | no se forman depósitos |

REIVINDICACIONES

1. Producto para máquinas lavavajillas, que contiene:

- 5 a) del 10 al 60 % en peso de sustancia portadora (builder)
 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y "x" y "z" adoptan valores entre 0 y 40 e "y" tiene un valor por lo menos de 15;
 10 c) un copolímero aniónico, formado por:
 i) ácidos carboxílicos insaturados
 ii) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico,

caracterizado porque la proporción ponderal entre los ingredientes c) y b) es menor que 3:1.

15 2. Producto para máquinas lavavajillas según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción ponderal entre los ingredientes c) y b) es menor que 2,8:1, con preferencia menor que 2,5:1, con preferencia especial menor que 2,2:1, y se sitúa en especial entre 2,2:1 y 1:10 y con preferencia muy especial entre 2,2:1 y 1:5.

20 3. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto para máquinas lavavajillas contiene como tensioactivo no iónico b) un tensioactivo de la fórmula general $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos e "y" tiene un valor entre 15 y 120.

25 4. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto para máquinas lavavajillas contiene como tensioactivo no iónico b) un tensioactivo de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 0,5 y 4, e "y" tiene un valor por lo menos de 15.

30 5. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto para máquinas lavavajillas contiene como tensioactivo no iónico b) un tensioactivo de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 1 y 40 e "y" tiene un valor entre 15 y 40, dichas unidades alquileo son aleatorias $[CH_2CH(CH_3)O]$ y $[CH_2CH_2O]$, es decir, están presentes en forma de distribución estadística aleatoria.

40 6. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho detergente contienen un tensioactivo no iónico en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, con preferencia del 0,2 al 10 % en peso, con preferencia especial del 0,5 al 8 % en peso y en especial del 1,0 al 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

45 7. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho producto para máquinas lavavajillas contiene como polímero aniónico c) un copolímero formado por:

- i) ácidos carboxílicos insaturados
 50 ii) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
 iii) otros monómeros no iónicos.

8. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto para máquinas lavavajillas contiene del 0,2 al 18 % en peso, con preferencia del 0,5 al 15 % en peso y en especial del 1,0 al 12 % en peso de polímero aniónico c), porcentajes referidos al peso total del producto.

9. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene el fosfonato en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 1,0 al 9 % en peso, en especial del 1,5 al 7 % en peso, con preferencia especial del 2,0 al 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto para máquinas lavavajillas.

60 10. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene la enzima en cantidades del 0,1 al 12 % en peso, con preferencia del 0,2 al 10 % en peso y en especial del 0,5 al 8 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

65

11. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se presenta en forma de formulación líquida, acuosa, de basicidad baja, con un pH (a 20°C) entre 8 y 12.
- 5 12. Procedimiento para lavar vajillas en una máquina empleando un detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones de 1 a 11.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque en el curso del proceso de lavado no se dosifica a la cámara interior de la máquina lavavajillas ningún otro producto descalcificador ni abrillantador.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza a una temperatura como máximo de 55°C, con preferencia como máximo de 50°C.
- 15 15. Uso de un detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para mejorar el secado durante el lavado de la vajilla en la máquina lavavajillas.