

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 470**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2008 E 08860465 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2220205**

54 Título: **Producto de limpieza**

30 Prioridad:

11.12.2007 DE 102007059970

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

10.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOLDERBAUM, THOMAS y
ZIPFEL, JOHANNES**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 400 470 T3

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

DESCRIPCION

Producto de limpieza

5 La presente solicitud de patente describe un producto de lavado o limpieza, en particular un producto de limpieza para la limpieza de la vajilla en máquina. El objeto de esta solicitud es en particular, los productos de dos o más fases para el lavado de la vajilla en máquina, los cuales contienen catalizadores de blanqueo.

10 Una vajilla lavada en máquina pone hoy en día a menudo, mayores exigencias que por ejemplo una vajilla lavada manualmente. Así por ejemplo, una vajilla completamente limpia de restos de comida, se valora a simple vista como no correcta, cuando después del lavado de la vajilla en máquina se observan todavía cambios de color sobre la superficie de la vajilla debido por ejemplo a la adición de colorantes vegetales.

15 Para obtener una vajilla sin manchas se emplean productos blanqueantes en los productos para el lavado de la vajilla en máquina. Para lograr la activación de este blanqueante y para la limpieza a temperaturas de 60 °C e inferiores, los productos para el lavado de la vajilla en máquina, contienen además por regla general, activadores de blanqueo o bien catalizadores de blanqueo, de entre los cuales los catalizadores del blanqueo se han acreditado en particular como especialmente efectivos.

20 En la solicitud de patente europea EP 481 793 A1 (Unilever) se dan a conocer unos comprimidos de un producto para la limpieza a base de percarbonato de sodio, el cual según se describe en esta solicitud, se fabrica ventajosamente separado de los otros componentes que son perjudiciales para su estabilidad, por ejemplo en una capa separada.

25 Los catalizadores de blanqueo se emplean en productos para el lavado de la vajilla en máquina, ventajosamente en forma de granulados prefabricados. Así las patentes europeas EP 458 397 B1 (Unilever), EP 458 398 B1 (Unilever) y EP 530 870 B1 (Unilever), describen catalizadores de blanqueo sobre la base de diferentes complejos de metales de transición que contienen manganeso.

30 Procedimientos para la obtención de granulados de catalizadores de blanqueo se dan a conocer en los documentos publicados de las patentes EP 544 440 A2 (Unilever) y WO 95/067 10 A1 (Unilever) dadas a conocer. Es característico para el procedimiento descrito en las mismas el empleo de grandes cantidades de aglutinantes, los cuales eventualmente se emplean como fundente, en donde estos procedimientos comprenden etapas de enfriamiento y/o de secado, los cuales exigen el empleo de aparatos adicionales como por ejemplo instalaciones de lecho fluidizado.

35 A pesar de su indiscutible acción blanqueante, el empleo de los catalizadores de blanqueo no puede sin embargo ser llamado satisfactorio en todos los aspectos por el experto. Así, se pueden observar a menudo, a pesar del empleo de catalizadores de blanqueo, en particular en productos para el lavado de vajilla en máquina, de baja alcalinidad, exentos de fosfatos, inesperados malos resultados del blanqueo. Además, la estabilidad al almacenamiento de los productos de limpieza que contienen un catalizador de blanqueo, a menudo deja mucho que desear.

45 Teniendo en cuenta esta situación de partida, el objetivo de la presente solicitud consiste en la preparación de un producto para el lavado de la vajilla en máquina, el cual tenga un mejor rendimiento de limpieza, en particular en las manchas que hay que blanquear.

50 Sorprendentemente, se comprobó que el efecto de blanqueo de un producto para el lavado de la vajilla en máquina puede aumentarse mediante la preparación de combinaciones de sustancias activas de blanqueo, activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo en unidades de dosificación de dos o más fases, con una división de fases óptima y el empleo de granulados de activadores de blanqueo específicos con un alto contenido en activador de blanqueo.

55 Un primer objetivo de esta solicitud es por lo tanto un producto para el lavado o limpieza de dos o más fases, el cual comprende

- 60 a) un producto de blanqueo
b) un activador de blanqueo
c) un catalizador de blanqueo escogido del grupo formado por las sales de metales de transición y complejos de metales de transición reforzadores del blanqueo,

en donde el producto de blanqueo a) está separado de los componentes b) y c) en una fase separada del producto de lavado o limpieza, caracterizado porque el activador de blanqueo b) se emplea en forma de partículas y las

partículas del activador de blanqueo referidas a su peso total tiene un contenido en activador de blanqueo por encima de un 80% en peso.

Es característico para el producto de lavado o limpieza de dos o más fases según la invención, la circunstancia de que el producto de blanqueo a) separado de los componentes b) y c) está presente en una fase separada del producto de lavado o limpieza. El objetivo reivindicado comprende por ello un producto para lavado o limpieza de dos o más fases, en el cual la cantidad total del blanqueante a) está separada de la cantidad total de los componentes b) y c) en una fase separada.

Por ello son objetivos reivindicados preferidos de las reivindicaciones:

- un producto de lavado o limpieza de dos fases, el cual comprende
 - a) un producto de blanqueo
 - b) un activador de blanqueo
 - c) un catalizador de blanqueo escogido entre el grupo formado por las sales de metales de transición y los complejos de metales de transición

en donde el producto de blanqueo a) está separado de los componentes b) y c) en una fase separada del producto de lavado o blanqueo, caracterizado porque, el producto de blanqueo b) se emplea en forma de partículas y las partículas del producto de blanqueo, referidas a su peso total tienen un contenido en activador de blanqueo por encima del 80% en peso.

- Producto para lavado o limpieza, de tres fases, el cual comprende
 - a) un producto de blanqueo
 - b) un activador de blanqueo
 - c) un catalizador de blanqueo escogido entre el grupo de las sales de metales de transición y los complejos de metales de transición reforzadores del blanqueo,

en donde el producto de blanqueo a) está presente separado de los componentes b) y c) en una fase que está separada del producto de lavado o limpieza, caracterizado porque, el activador de blanqueo b) se emplea en forma de partículas y las partículas del activador de blanqueo, referidas a su peso total tienen un contenido en activador de blanqueo por encima del 80% en peso.

- Producto para lavado o limpieza, de cuatro fases, el cual comprende
 - a) un producto de blanqueo
 - b) un activador de blanqueo
 - c) un catalizador de blanqueo escogido entre el grupo de las sales de metales de transición y los complejos de metales de transición reforzadores del blanqueo,

en donde el producto de blanqueo a) está presente separado de los componentes b) y c) en una fase que está separada del producto de lavado o limpieza, caracterizado porque, el activador de blanqueo b) se emplea en forma de partículas y las partículas del activador de blanqueo, referidas a su peso total tienen un contenido en activador de blanqueo por encima del 80% en peso.

Los productos para el lavado o limpieza de varias fases según la invención contienen como un primer componente esencial, un producto de blanqueo, en donde son preferidos los productos de blanqueo a base de oxígeno. Entre los compuestos que sirven de blanqueantes que liberan H_2O_2 en agua, tienen especial importancia, el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidrato, y el perborato de sodio monohidrato. Otros productos de blanqueo utilizables son por ejemplo el peroxipirofosfato, el citrato perhidrato, así como las sales de ácidos o nuevos perácidos que liberan H_2O_2 , como los perbenzoatos, los peroxifalatos, el ácido diperazelaico, el perácido ftaloimino o el diácido diperdodecano.

Además, pueden emplearse también productos de blanqueo que pertenecen al grupo de los productos de blanqueo orgánicos. Típicamente, los productos de blanqueo orgánicos son los diacilperóxidos, como por ejemplo el dibenzoilperóxido. Otros productos de blanqueo orgánicos típicos son los peroxiácidos, entre los cuales pueden citarse particularmente como ejemplos los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos.

Los productos de lavado o limpieza de dos o varias fases, preferidos, se caracterizan porque en el caso del producto de blanqueo a), se trata de un producto de blanqueo a base de oxígeno, de preferencia el percarbonato de sodio, con particular preferencia el percarbonato de sodio con recubrimiento.

La proporción en peso del producto de blanqueo a), referida al peso total del producto de lavado o blanqueo, es en las versiones preferidas, entre un 2 y un 30% en peso, de preferencia, entre un 4 y un 20% en peso, y en particular, entre un 6 y un 15% en peso.

Como segundo componente esencial, los productos de lavado o limpieza de dos o varias fases según la invención, contienen activadores de blanqueo. Como activadores de blanqueo pueden emplearse compuestos, que en condiciones de perhidrólisis dan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos de preferencia de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/o eventualmente, ácido perbenzoico sustituido. Son apropiadas aquellas sustancias que llevan los grupos O-acilo y/o N-acilo de los citados números de átomos de carbono y/o eventualmente grupos benzoilo sustituidos. Son preferidas las alquilendíaminas varias veces aciladas, de las cuales la tetraacetilendiamina (TAED) se ha acreditado como particularmente adecuada.

Son preferidos según la invención, los productos de lavado o limpieza de dos o más fases, caracterizados porque el activador de blanqueo b) es un activador de blanqueo del grupo de las aminas acetiladas, de preferencia se trata de la tetraacetilendiamina (TAED).

Estos activadores de blanqueo, en particular el TAED, se emplean de preferencia en cantidades de hasta un 10% en peso, en particular desde un 0,1% en peso hasta un 10% en peso, en particular desde un 0,5 hasta un 8% en peso, y con particular preferencia desde un 1,0 hasta un 6% en peso.

Los productos de lavado o limpieza de dos o más fases, caracterizados porque la proporción en peso del activador de blanqueo b) referida al peso total del producto de lavado o blanqueo está según la invención de preferencia entre un 0,1 y un 10% en peso, de preferencia entre un 0,5 y un 8% en peso y en particular entre un 1,0 y un 6% en peso.

El granulado del activador de blanqueo, empleado según la invención, se caracteriza porque, referido al peso total tiene un contenido en activador de blanqueo por encima del 80% en peso. Para el efecto de blanqueo descrito más arriba se ha acreditado como ventajoso tener en el granulado un contenido lo más alto posible en activador de blanqueo.

Los productos de lavado o limpieza de dos o más fases, preferidos según la invención, se caracterizan porque el activador de blanqueo b) se encuentra en forma de un granulado del activador de blanqueo, el cual referido a su peso total tiene un contenido en activador de blanqueo por encima del 85% en peso, de preferencia por encima del 90% en peso, con particular preferencia por encima del 95% en peso y particularmente por encima del 97% en peso.

Con respecto a otras sustancias activas y sustancias auxiliares contenidas en el granulado del activador de blanqueo b) juntamente con el activador de blanqueo, se ha acreditado que es particularmente ventajoso limitar el contenido en productos auxiliares de granulación del polímero y de los estabilizadores.

Al grupo de los productos auxiliares de granulación de polímeros, pertenecen a este respecto los polímeros orgánicos naturales, aunque en particular también los polímeros orgánicos sintéticos, por ejemplo los policarboxilatos polímeros o los polisulfonatos polímeros. Los grupos de los estabilizadores se incluyen en particular los fosfonatos que se describen más adelante.

Los productos de lavado o limpieza de dos o más fases, preferidos, según la invención, se caracterizan porque, el activador de blanqueo b) está en forma de granulado del activador de blanqueo, el cual referido a su peso total contiene menos de un 20% en peso, de preferencia menos de un 15% en peso, particularmente preferido menos de un 10% en peso y en particular menos de un 5% en peso de un producto auxiliar de granulación polímero.

Los productos de lavado o limpieza de dos o más fases, preferidos, según la invención, se caracterizan además porque el activador de blanqueo b) ésta presente en forma de granulado del activador de blanqueo, el cual referido a su peso total contiene menos de un 20% en peso, de preferencia menos de un 15% en peso, con particular preferencia menos de un 10% en peso y particularmente menos de un 5% en peso de sustancias estabilizadoras.

Junto a los granulados activadores de blanqueo empleados según la invención, con un contenido en activador de blanqueo por encima de un 80% en peso, los productos de lavado o limpieza de dos o más fases pueden contener naturalmente también, granulados de activadores de blanqueo con menos de un 80% en peso de activador de blanqueo, aunque de todas maneras se prefiere limitar la proporción de estos granulados de activador de blanqueo con menos de un 80% en peso de activador de blanqueo, en el peso total del producto de lavado o limpieza de dos o más fases. Son preferidos los productos de lavado o limpieza de dos o más fases los cuales referidos a su peso total contienen menos de un 4% en peso, de preferencia menos de un 2% en peso, de preferencia menos de un 1% en peso y en particular, ningún activador de blanqueo, el cual está presente en forma de partículas y, referido a su peso total tiene un contenido en activador de blanqueo por debajo de un 80% en peso.

Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales, los productos de lavado o limpieza según la invención, contienen como tercer componente esencial, por lo menos un catalizador de blanqueo c). Estas substancias se tratan de metales de transición reforzadoras del blanqueo o respectivamente complejos de metales de transición como por ejemplo, complejos de sales de Mn-, Fe-, Co-, Ru- ó Mo- ó complejos de carbonilo. También pueden emplearse como catalizadores de blanqueo, complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- y Cu- con ligandos trípede conteniendo N , así como complejos aminados de Co-, Fe-, Cu- y Ru-

Con particular preferencia se emplean los complejos de manganeso en los pasos de oxidación II, III, IV ó V, los cuales contienen de preferencia uno o varios ligando(s) macrocíclico(s) con las funciones de dadores N, NR, PR, O y/o S. De preferencia se emplean ligandos que tienen funciones dadoras de nitrógeno. A este respecto es particularmente preferido emplear catalizador(es) de blanqueo en los medios según la invención, los cuales contienen como ligandos macromoleculares el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), el 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), el 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o el 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Complejos de manganeso apropiados son por ejemplo, el $[Mn^{II}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, el $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, el $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, el $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, el $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, el $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ y el $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

Los productos para el lavado de la vajilla en máquina, caracterizados porque contienen además un catalizador de blanqueo escogido del grupo de las sales de metales de transición y de los complejos de metales de transición reforzadores del blanqueo, de preferencia del grupo de los complejos de manganeso con el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) ó el 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me₄-TACN), son preferidos según la invención, puesto que mediante los catalizadores de blanqueo antes citados, pueden mejorarse significativamente, en particular el resultado de la limpieza.

Los productos de dos o más fases para el lavado o limpieza, se caracterizan porque, en el caso del catalizador de blanqueo c) se trata de un complejo de manganeso, de preferencia del grupo de los complejos del manganeso con el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) ó el 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me₄-TACN), como preferidos según la invención.

Los complejos de metales de transición reforzadores del blanqueo, en particular con los átomos centrales Mn y Co se emplean en cantidades habituales, de preferencia, en una cantidad hasta un 5 % en peso, en particular, desde un 0,0025 % en peso hasta un 1 % en peso, con particular preferencia, desde un 0,01 % en peso hasta un 0,30 % en peso, cada vez referido al peso total del producto que contiene el catalizador de blanqueo. Sin embargo, en casos especiales, pueden emplearse también, más catalizadores de blanqueo.

Los productos de lavado o limpieza de dos o más fases caracterizados porque la proporción de peso del catalizador de blanqueo c), referido al peso total del producto de lavado o limpieza, es de un 0,001 hasta un 3,0 % en peso, de preferencia desde un 0,01 hasta un 2,0 % en peso y en particular desde un 0,01 hasta un 1,0 % en peso, son preferidos según la invención

A título de ejemplo pueden extraerse algunas recetas preferidas, de los productos de lavado o limpieza de dos o más fases, de la tabla siguiente:

(en tanto no se diga otra cosa, los porcentajes que se mencionan en esta tabla como en todas las tablas que siguen, designan las cantidades totales de los componentes contenidos en los productos de lavado o limpieza de dos o más fases).

| Componente | Receta 1 [% en peso] | Receta 2 [% en peso] | Receta 3 [% en peso] | Receta 4 [% en peso] |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Blanqueador de oxígeno [1]* | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador ^a de blanqueo [≠1]** | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [≠ 1] | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 3 | 0,001 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |

^a En tanto no se diga otra cosa, la expresión "activador de blanqueo" designa en esta tabla como en todas las tablas siguientes según la invención, activadores de blanqueo en forma de partículas, las cuales referidas a su peso total tienen un contenido en activador de blanqueo por encima de un 80% en peso.

*[1] = fase 1 (en esta tabla así como también en las tablas siguientes)

**[≠ 1] = fase distinta de la la fase 1 (en esta tabla así como también en todas las tablas que siguen)

ES 2 400 470 T3

| Componente | Receta 5 [% en peso] | Receta 6 [% en peso] | Receta 7 [% en peso] | Receta 8 [% en peso] |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Percarbonato de sodio [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador de blanqueo [≠1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [#1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |

| Componente | Receta 9 [% en peso] | Receta 10 [% en peso] | Receta 11 [% en peso] | Receta 12 [% en peso] |
|------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Percarbonato de sodio [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| TAED [#1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [≠1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |

| Componente | Receta 13 [% en peso] | Receta 14 [% en peso] | Receta 15 [% en peso] | Receta 16 [% en peso] |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Percarbonato de sodio [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| TAED [≠1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Complejo Mn-Me ₃ -TACN [≠1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |

5 Junto a los componentes descritos anteriormente, los productos según la invención pueden contener otras sustancias activas para el lavado o limpieza, de preferencia del grupo de las sustancias estructurales, tensoactivos, polímeros, enzimas, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión, auxiliares de la desintegración, sustancias odoríferas y soportes de perfume. Estos componentes preferidos se describen a
10 continuación con más detalle.

Entre las sustancias estructurales se cuentan en particular, las zeolitas, los silicatos, los carbonatos, los coadyuvantes orgánicos y también – cuando no existe ninguna razón ecológica contra su empleo –, los fosfatos.

15 Ventajosamente, se emplean silicatos cristalinos estratiformes de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en donde M significa sodio o hidrógeno, x significa un número de 1,9 a 22, de preferencia de 1,9 hasta 4, en donde valores preferidos para x son 2, 3 ó 4, e y es un número de 0 a 33, de preferencia, de 0 a 20.

20 Los productos de lavado o limpieza contienen de preferencia una proporción en peso del silicato cristalino estratiforme de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, desde un 0,1 hasta un 20% en peso, de preferencia desde un 0,2 hasta un 15% en peso y en particular desde un 0,4 hasta un 10% en peso, cada vez referido al peso total de estos productos.

25 Pueden emplearse también silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ desde 1: 2 hasta 1:3,3, de preferencia desde 1:2 hasta 1:2,8 y en particular desde 1:2 hasta 1:2,6, los cuales son de preferencia de disolución retardada y tienen propiedad secundaria de lavado.

Los productos de lavado o limpieza preferidos están exentos de silicatos de aluminio insolubles en agua como las zeolitas naturales o sintéticas empleadas para la descalcificación del agua.

30 En el marco de la presente invención se prefiere que este (estos) silicato(s), de preferencia el (los) silicato(s) alcalino(s) contenga(n) en los productos de lavado o limpieza con particular preferencia, disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades desde un 3 hasta un 60% en peso, de preferencia desde un 8 hasta un 50% en peso y en particular desde un 20 hasta un 40% en peso, cada vez referidos al peso del producto de lavado o
35 limpieza.

Naturalmente, es posible también el empleo de fosfatos, conocidos en general como sustancias adyuvantes, en tanto su empleo no deba ser evitado por razones ecológicas. Entre el gran número de fosfatos que pueden adquirirse comercialmente tienen la máxima importancia los fosfatos de metales alcalinos, con particular preferencia,

el trifosfato pentasódico o respectivamente, el trifosfato pentapotásico (tripolifosfato de sodio o respectivamente tripolifosfato de potasio) en la industria de productos de lavado y limpieza.

5 Cuando en el marco de la presente solicitud se emplean los fosfatos como sustancias activas para el lavado o limpieza en productos para el lavado o limpieza, estos productos contienen de preferencia fosfato(s), en particular, fosfato(s) de metales alcalinos, con particular preferencia el trifosfato pentasódico o respectivamente el trifosfato pentapotásico (tripolifosfato de sodio o respectivamente tripolifosfato de potasio), en cantidades desde un 5 hasta un 80 % en peso, de preferencia desde un 15 hasta un 75 % en peso y en particular desde un 20 hasta un 70 % en peso, cada vez referidos sobre el peso del producto de lavado o limpieza.

10 Como otro componente preferido, los productos de lavado o limpieza según la invención contienen por lo menos un polímero con grupos ácidos que actúa como descalcificador. El polímero conteniendo grupos ácidos comprende por lo menos un monómero que contiene grupos ácidos así como eventualmente otro(s) monómero(s) no iónico(s) de preferencia hidrófobo(s).

15 El tanto por ciento en peso de este polímero o respectivamente de estos polímeros en el peso total del producto para el lavado de vajilla en máquina es de preferencia desde un 0,1 hasta un 30% en peso, de preferencia desde un 0,5 hasta un 25% en pesos y en particular desde un 1,0 hasta un 20% en peso.

20 Los productos de lavado o limpieza, los cuales referidos a su peso total contienen desde un 0,1 hasta un 30% en peso, de preferencia desde un 0,5 hasta un 25% en peso, y en particular desde un 1,0 hasta un 20% en peso de copolímeros, comprenden:

- 25 i) por lo menos, un monómero conteniendo grupos ácidos,
ii) eventualmente, otro(s) monómero(s) no iónico(s) de preferencia hidrófobo(s),

siendo preferidos según la invención.

30 Con respecto a la mejora del rendimiento de blanqueo, dichos copolímeros se han acreditado en particular como especialmente efectivos, en los cuales el monómero que contiene los grupos ácidos i) tiene un grupo de ácido carboxílico y/o un grupo de ácido sulfónico.

35 Como ácidos carboxílicos no saturados i) se emplean en estos copolímeros especiales c) con particular preferencia, ácidos carboxílicos no saturados, de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la cual R^1 hasta R^3 , independientemente entre sí, son -H, -CH₃, un radical alquilo saturado de cadena lineal o ramificada, con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alquenoil una o varias veces no saturado, de cadena lineal o ramificada con 2 hasta 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alquenoil substituidos con -NH₂, -OH ó -COOH, como se han definido anteriormente, o son -COOH ó -COOR⁴, en donde R⁴ es un radical de hidrocarburo saturado o sin saturar, de cadena lineal o ramificada con 1 hasta 12 átomos de carbono.

40 Ácidos carboxílicos no saturados particularmente preferidos son: el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido α-cloroacrílico, el ácido α-cianoacrílico, el ácido crotónico, el ácido -fenil-acrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido metilénmalónico, el ácido sórbico, el ácido cinámico o sus mezclas.

45 En una versión preferida, los copolímeros comprenden junto a por lo menos un monómero con grupos ácido carboxílico además por lo menos, un monómero iónico adicional.

50 Un primer grupo de productos de lavado o limpieza preferidos se caracteriza por lo tanto porque contienen copolímeros, que contienen:

- i) monómeros del grupo que contienen ácidos carboxílicos una o varias veces no saturados
ii) eventualmente, otro(s) monómero(s) no iónico(s), de preferencia monómero(s) hidrófobo(s)

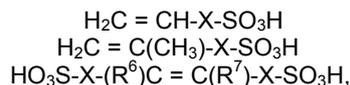
55 Un segundo grupo de productos de lavado o limpieza preferido se caracteriza por lo tanto porque contienen copolímeros que contienen:

- i) monómeros del grupo que contienen ácidos sulfónicos una o varias veces no saturados
ii) eventualmente, otro(s) monómero(s) no iónico(s), de preferencia hidrófobo(s)

60 Estos copolímeros que contienen grupos de ácidos sulfónicos que se emplean de preferencia, contienen como monómeros de preferencia, i) monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico de fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)X-SO_3H$, en donde R⁵ hasta R⁷, independientemente entre sí, son -H, -CH₃, un radical alquilo saturado de cadena

lineal o ramificada, con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno una o varias veces sin saturar, de cadena lineal o ramificada, con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alquilo o alqueno sustituido con $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ ó $-\text{COOH}$, ó es un $-\text{COOH}$ ó $-\text{COOR}^4$, en donde R^4 es un radical de hidrocarburo saturado o sin saturar, de cadena lineal o ramificada, con 1 hasta 12 átomos de carbono, y X es un grupo espaciador que está opcionalmente presente, el cual se elige entre $-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ hasta 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ con $k = 1$ hasta 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Entre estos monómeros se prefieren los de las fórmulas:



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

Monómeros conteniendo grupos de ácido sulfónico particularmente preferidos, son por ejemplo 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 metililsulfónico, el ácido alloxibenzosulfónico, el ácido metaliloxibenzosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, el ácido estirensulfónico, el ácido vinilsulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 3-sulfopropilo, la sulfometacrilamida, la sulfometilmetacrilamida así como las mezclas de los citados ácidos o de sus sales solubles en agua.

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

La distribución de monómeros de los copolímeros empleados de preferencia según la invención, es en los copolímeros que solamente contienen monómeros de los grupos i) e ii), de preferencia, cada vez, desde un 5 hasta un 95 % en peso de i) ó respectivamente de ii), con particular preferencia desde un 50 hasta un 90% en peso del monómero del grupo i) y desde un 10 hasta un 50 % en peso del monómero del grupo ii), referidos cada vez sobre el polímero.

La masa molar de los sulfo-copolímeros empleados de preferencia según la invención puede variarse, para ajustar las propiedades de los polímeros a la finalidad de empleo deseada. De preferencia, los productos para el lavado de la vajilla en máquina se caracterizan porque los copolímeros tienen una masa molar desde 2000 hasta 200.000 g mol^{-1} , de preferencia desde 4000 hasta 25.000 g mol^{-1} , y en particular desde 5000 hasta 15.000 g mol^{-1} .

En una primera versión preferida los copolímeros comprenden junto a por lo menos un monómero conteniendo grupos de ácido sulfónico, además por lo menos un monómero iónico adicional.

Como otros monómeros no iónicos de preferencia hidrófobos, los polímeros conteniendo grupos ácidos contienen de preferencia, monómeros de fórmula general $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$ en la cual, R^1 hasta R^3 , independientemente entre sí, es $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ ó $-\text{C}_2\text{H}_5$, X es un grupo espaciador opcionalmente presente, el cual se escoge entre $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, y R^4 es un radical alquilo saturado de cadena lineal o ramificada desde 2 hasta 22 átomos de carbono, o es un radical sin saturar de preferencia aromático desde 6 hasta 22 átomos de carbono.

Los radicales de hidrocarburo de preferencia no saturados, son el buteno, el isobuteno, el penteno, el 3-metilbuteno, el 2-metilbuteno, el ciclo-penteno, el hexeno, el hexeno-1, el 2-metilpenteno-1, el 3-metilpenteno-1, el ciclohexeno, el metilciclo-penteno, el ciclohepteno, el metilciclohexeno, el 2,4,4-trimetilpenteno-1, el 2,4,4-trimetilpenteno-2, el 2,3-dimetilhexeno-1, el 2,4-dimetilhexeno-1, el 2,5-dimetilhexeno-1, el 3,5-dimetilhexeno-1, el 4,4-dimetilhexano-1, el etilciclohexino, el 1-octeno, la α -olefina con 10 o más átomos de carbono como por ejemplo el 1-deceno, el 1-dodeceno, el 1-hexadeceno, el 1-octadeceno y la α -olefina de 22 átomos de carbono, el 2-estireno, el α -metilestireno, el 3-metilestireno, el 4-propilestireno, el 4-ciclohexilestireno, el 4-dodecilestireno, el 2-etil-4-bencilestireno, la 1-vinilnaftalina, la 2-vinilnaftalina, el éster metílico del ácido acrílico, el éster etílico del ácido acrílico, el éster propílico del ácido acrílico, el éster butílico del ácido acrílico, el éster pentílico del ácido acrílico, el éster hexílico del ácido acrílico, el éster metílico del ácido metacrílico, la N-(metil)acrilamida, el éster 2-etilhexílico del

ácido acrílico, el éster 2-etilhexílico del ácido metacrílico, la *N*-(2-etilhexil)acrilamida, el éster octílico del ácido acrílico, el éster octílico del ácido metacrílico, la *N*-(octil)acrilamida, el éster laurílico del ácido acrílico, el éster laurílico del ácido metacrílico, la *N*-(lauril)acrilamida, el éster estearílico del ácido acrílico, el éster estearílico del ácido metacrílico, la *N*-(estearil)acrilamida, el éster behenílico del ácido acrílico, el éster behenílico del ácido metacrílico y la *N*-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

Algunas recetas ejemplares para productos de lavado o limpieza conteniendo un polímero de dos o más fases, pueden extraerse de la tabla siguiente:

| Componente (fase) | Receta 17 [% en peso] | Receta 18 [% en peso] | Receta 19 [% en peso] | Receta 20 [% en peso] |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Blanqueador de oxígeno [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador de blanqueo [≠1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [≠1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |
| Polímero conteniendo grupos ácidos * | 0,1 hasta 30 | 0, a 25 | 1 hasta 20 | 1 hasta 20 |
| Copolímero(s), que comprenden: i) por lo menos, un monómero conteniendo grupos ácido ii) eventualmente otro(s) monómero(s) no iónico(s), de preferencia hidrófobo(s), como componente(s) de la fase [1] y/o una o varias otras fases | | | | |

Otras sustancias estructurales son los soportes alcalinos. Como soportes alcalinos sirven por ejemplo, los hidróxidos de metales alcalinos, los carbonatos de metales alcalinos, los bicarbonatos de metales alcalinos, los sesquicarbonatos de metales alcalinos, los llamados silicatos alcalinos, silicatos de metales alcalinos, y mezclas de las sustancias antes mencionadas, en donde en el sentido de esta invención, se emplean de preferencia los carbonatos alcalinos en particular el carbonato de sodio, el bicarbonato de sodio o el sesquicarbonato de sodio. Es particularmente preferido un sistema adyuvante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. Eventualmente, es particularmente preferido un sistema adyuvante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio y disilicato de sodio. Debido a la poca compatibilidad química en comparación con otras sustancias adyuvantes, con el resto de componentes de los productos de lavado o limpieza, se prefieren los hidróxidos de metales alcalinos solamente en pequeñas cantidades, por debajo de un 10 % en peso, aunque de preferencia por debajo de un 6 % en peso, con particular preferencia por debajo de un 4 % en peso y en particular por debajo de un 2 % en peso, cada vez referido al peso total del producto de lavado o limpieza, empleado. Son particularmente preferidos los productos que con referencia a su peso total contienen menos de un 0,5 % en peso y en particular ningún hidróxido de metal alcalino.

Es particularmente preferido el empleo de carbonato(s) y/o bicarbonato(s), de preferencia carbonato(s) alcalinos, con particular preferencia el carbonato de sodio, en cantidades desde un 2 hasta un 50 % en peso, de preferencia desde un 5 hasta un 40 % en peso y en particular desde un 7,5 % hasta un 30 % en peso, cada vez referido al peso del producto de lavado o limpieza. Particularmente preferidos son los productos que referidos al peso del producto de lavado o limpieza, contienen menos de un 20 % en peso, de preferencia menos de un 17 % en peso, de preferencia menos de un 13 % en peso y en particular menos de un 9 % en peso de carbonato(s) y/o bicarbonato(s), de preferencia carbonato(s) alcalino(s), con particular preferencia el carbonato de sodio.

Como coadyuvantes orgánicos deben citarse en particular los policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos polímeros, ácido asparagínico, poliacetales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos así como fosfonatos. Esta clases de sustancias se describen a continuación.

Substancias estructurales orgánicas que pueden utilizarse son por ejemplo, los ácidos dicarboxílicos que se emplean en forma de ácidos libres y/o sus sales de sodio, en donde como ácidos policarboxílicos deben comprenderse aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo, el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos del azúcar, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), en tanto un empleo de esta clase no deba rechazarse por razones ecológicas, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen junto a su acción adyuvante típicamente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por ello también para ajustar un pequeño y suave valor del pH de los productos de lavado o limpieza. En particular deben citarse a este respecto el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

Como sustancias estructurales son apropiadas además los carboxilatos polímeros, como por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo, los que tienen una masa molecular relativa de 500 hasta 7000 g/mol.

5 En las masas molares citadas para los policarboxilatos polímeros, se trata en el sentido del presente documento, de una masa molar de peso medio M_w de la correspondiente forma ácida, la cual esencialmente ha sido determinada mediante cromatografía de permeación sobre gel (GPC), en donde se ha empleado un detector de UV. La medición tuvo lugar contra un estándar externo de ácido poliacrílico, el cual debido a su asociación estructural con los polímeros investigados suministra valores realistas del peso molecular. Estos datos difieren claramente de los datos del peso molecular determinado empleando ácidos poliestirensulfónicos como estándar. Las masas molares medidas empleando los ácidos poliestirensulfónicos son por regla general claramente mayores que las masas molares mencionadas en el presente documento.

15 Polímeros adecuados son en particular los poliacrilatos, que tienen de preferencia una masa molecular desde 2000 hasta 20000 g/mol. Debido a su superior solubilidad pueden preferirse de este grupo de nuevo los poliacrilatos de cadena corta que tienen masas molares de 2000 hasta 10000 g/mol, y con particular preferencia desde 3000 hasta 5000 g/mol.

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

25 Los (co-) polímeros de policarboxilatos pueden emplearse o bien como polvo o bien como una solución acuosa. El contenido de los productos de lavado o limpieza en policarboxilatos (co-) polímeros es de preferencia desde un 0,5 hasta un 20% en peso y en particular desde un 3 hasta un 10% en peso.

30 Para mejorar la solubilidad en agua los polímeros pueden contener como monómeros, también ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo el ácido aliloxibenzosulfónico y el ácido metalilsulfónico.

35 En particular se prefieren también polímeros biológicamente degradables de más de dos diferentes unidades de monómero, como por ejemplo aquellos que contienen como monómeros las sales del ácido acrílico y del ácido maleico, así como el vinilalcohol o respectivamente los derivados del vinilalcohol o como monómeros las sales del ácido acrílico y del ácido 2-alkilalilsulfónico así como derivados del azúcar.

40 Otros copolímeros preferidos son aquellos que tienen como monómeros la acroleína y el ácido acrílico / sales de ácido acrílico, o respectivamente la acroleína y el acetato de vinilo.

Como polímeros de acción descalcificadora se emplean con particular ventaja por ejemplo los polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico. Los polímeros correspondientes se han descrito ya más arriba como componentes según la invención en forma de granulados del activador del blanqueo, por lo cual para evitar repetiros en este punto, nos remitimos a las versiones allí descritas.

45 Igualmente deben nombrarse como otras sustancias adyuvantes preferidas los polímeros de ácidos amino dicarboxílicos, sus sales o sus sustancias precursoras. Particularmente preferidos son los ácidos poliasparagínicos o respectivamente sus sales.

50 Otras sustancias adyuvantes apropiadas son los poliacetales los cuales pueden obtenerse por reacción de los dialdehidos con ácidos poliolcarboxílicos, que tienen desde 5 hasta 7 átomos de carbono y por lo menos 3 grupos hidroxilo. Poliacetales preferidos se obtienen de los dialdehidos como por ejemplo el glioxal, el glutaraldehido, el aldehído tereftálico, así como sus mezclas y de los ácidos poliolcarboxílicos como por ejemplo el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

55 También son otros adyuvantes apropiados, los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, de preferencia el diaminodisuccinato de etileno. A este respecto es preferido el N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS), en forma de sus sales de sodio o de magnesio. Además son preferidos en este contexto también los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina. Cantidades de empleo adecuadas son desde un 3 hasta un 15 % en peso.

60 Los fosfonatos formadores de complejos comprenden junto al ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico una serie de diferentes compuestos como por ejemplo el ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP). En la presente solicitud se prefieren en particular los hidroxialcanfosfonatos o respectivamente los aminoalcanfosfonatos. Entre los

hidroxialcanfosfonatos, el 1-hidroxietan-1,1-difosfonato (HEDP) tiene una especial importancia como coadyuvante. Se emplean de preferencia en forma de sal de sodio, en donde la sal disódica tiene reacción neutra y la sal tetrasódica tiene reacción alcalina (pH 9). Como aminoalcanfosfonatos entran en cuestión de preferencia, el etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), el dietilentriaminpentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se emplean de preferencia en forma de sales de sodio de reacción neutra, por ejemplo, como sal sesquisódica del EDTPM ó respectivamente como sal heptasódica y octasódica del DTPMP. Como adyuvante de la clase de los fosfonatos se emplea de preferencia el HEDP. Los aminoalcanfosfonatos tienen además una marcada capacidad de unión con los metales pesados. En consecuencia, puede preferirse, en particular cuando el producto contiene también un blanqueante, emplear los aminoalcanfosfonatos, en particular el DTPMP, o mezclas de los citados fosfonatos.

Un producto para el lavado de la vajilla en máquina preferido en el marco de esta solicitud, contiene uno o varios fosfonatos del grupo:

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

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

Naturalmente, los productos para el lavado de la vajilla en máquina según la invención, pueden contener dos o más diferentes fosfonatos.

Los productos para el lavado o limpieza de dos o más fases, caracterizados porque el producto de lavado o limpieza de dos o más fases contiene además por lo menos un fosfonato, de preferencia el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP), el cual juntamente con el producto de blanqueo a) está presente en una fase del producto de lavado o limpieza, son preferidos según la invención.

La proporción en peso de los fosfonatos es de preferencia desde un 0,5 hasta un 14% en peso, de preferencia desde un 1 hasta un 12% en peso y en particular desde un 2 hasta un 8% en peso.

Algunos ejemplos de recetas para productos de lavado o limpieza preferidos conteniendo fosfonatos de dos o más fases, pueden extraerse de las siguientes tablas:

| Componente (fase) | Receta 21 [% en peso] | Receta 22 [% en peso] | Receta 23 [% en peso] | Receta 24 [% en peso] |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Blanqueador de oxígeno [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador de blanqueo [≠1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [≠1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |
| Fosfonato* | 0,5 hasta 14 | 1 hasta 12 | 1 hasta 12 | 2 . 8 |
| *como componente de la fase [1] y/o de una o más fases | | | | |

Con particular preferencia los productos para el lavado de la vajilla en máquina según la invención, contienen ácido metilglicidínacético o una sal del ácido metilglicidínacético, en donde el % en peso del ácido metilglicidínacético o de la sal del ácido metilglicidínacético es de preferencia entre un 0,5 y un 15% en peso, de preferencia entre un 0,5 y un 10% en peso, y en particular entre un 0,5 y un 6% en peso.

Otros coadyuvantes orgánicos que pueden utilizarse, son por ejemplo los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados, o respectivamente sus sales, los cuales eventualmente pueden estar también presentes en forma de lactona, y los cuales contienen por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un grupo hidroxilo así como máximo, dos grupos ácido.

Además, todos los compuestos que están en situación de formar complejos con los iones alcalinotérreos pueden emplearse como sustancias estructurales.

Entre el grupo de tensioactivos se cuentan los tensioactivos no iónicos, los aniónicos, los catiónicos, y los anfóteros.

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

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

Como tensioactivos preferidos se emplean los tensioactivos no iónicos de baja espuma. Con particular ventaja, los productos para lavado o limpieza contienen en particular productos de limpieza para el lavado de la vajilla en máquina, tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean de preferencia alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular alcoholes primarios, de preferencia con 8 hasta 18 átomos de carbono, y como promedio se emplean desde 1 hasta 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el radical alcohol es lineal o de preferencia puede estar ramificado con metilo en la posición 2, ó respectivamente puede contener radicales lineales y ramificados con metilo, en mezcla, así como se encuentran normalmente en los radicales oxoalcohólicos. En particular son preferidos sin embargo los etoxilatos alcohólicos con radicales lineales de alcoholes de origen natural con 12 hasta 18 átomos de carbono por ejemplo el alcohol de coco, el alcohol de palma, el alcohol de sebo o el alcohol oleílico, y como promedio de 2 a 8 moles de EO por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen por ejemplo los alcoholes de 12 a 14 átomos de carbono con 3 EO ó 4 EO, los alcoholes de 9 a 11 átomos de carbono con 7 EO, los alcoholes de 13 a 15 átomos de carbono con 3 EO, 5 EO, 7 EO ó 8 EO, los alcoholes de 12 a 18 átomos de carbono con 3 EO, 5 EO ó 7 EO y mezclas de los mismos, como mezclas de alcohol de 12 a 14 átomos de carbono con 3 EO y alcohol de 12 a 18 átomos de carbono con 5 EO. Los grados de etoxilación mencionados representan valores estadísticos medios, los cuales para un producto en especial pueden corresponder a un número entero o un número fraccionario. Los etoxilatos de alcohol preferidos tienen una distribución de homólogos restringida (margen estrecho de etoxilados, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos, pueden también emplearse alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de los mismos son el alcohol de grasa de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

Con particular preferencia se emplean a este respecto, los niotensioactivos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroalcanoles de 6 a 20 átomos de carbono o alquilfenoles de 6 a 20 átomos de carbono o alcoholes grasos de 16 a 20 átomos de carbono y más de 12 moles, de preferencia más de 15 moles, y en particular más de 20 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol. Un niotensioactivo particularmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol de 16 a 20 átomos de carbono), de preferencia un alcohol de 18 átomos de carbono y por lo menos 12 moles, de preferencia por lo menos 15 moles, y en particular por lo menos 20 moles, de óxido de etileno. Entre éstos se prefieren particularmente los llamados "etoxilatos de margen estrecho".

Con particular preferencia se emplean además combinaciones de uno o varios alcoholes de grasa de sebo con 20 hasta 30 EO y antiespumantes de silicona.

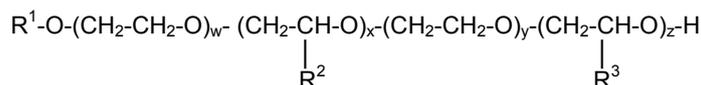
Particularmente preferidos son los tensioactivos no iónicos que tienen un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. El (los) tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de los 20 °C, de preferencia por encima de los 25 °C, con particular preferencia entre 25 y 60 °C, y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

Los tensioactivos preferidos para ser empleados, proceden de los grupos de niotensioactivos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos con una construcción estructuralmente complicada, como el polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos PO/EO/PO). Dichos niotensioactivos PO/EO/PO se caracterizan además por un buen control de la espuma.

Otros niotensioactivos particularmente preferidos para emplear con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente, contienen desde un 40 hasta un 70% de una mezcla de polímeros de bloques polioxipropileno / polioxietileno / polioxipropileno, la cual contiene un 75% en peso de un copolímero de bloques inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y 25% en peso de

un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y conteniendo 24 moles de óxido de etileno y 99 de moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

Como notensioactivos particularmente preferidos se han acreditado en el marco de la presente invención los notensioactivos de poca espuma, los cuales presentan alternadamente unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de alquileo. Entre los mismos, se prefieren de nuevo los tensioactivos de bloques EO-AO-EO-AO, en donde cada vez están unidos unos a otros desde uno hasta diez grupos de EO ó respectivamente grupos de AO, antes de que siga cada vez un bloque de otros grupos. En este caso se prefieren los tensioactivos no iónicos de fórmula general



en la cual, R¹ es un radical alquilo o un radical alquenilo de cadena lineal o cadena ramificada, saturado o sin saturar una o respectivamente varias veces, desde 6 hasta 24 átomos de carbono; cada grupo R² ó respectivamente R³, independientemente entre sí, se escoge entre -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los índices w, x y z independientemente entre sí son números enteros desde 1 hasta 6.

Son particularmente preferidos los tensioactivos no iónicos que tienen un radical alquilo desde 9 a 15 átomos de carbono con 1 hasta 4 unidades de óxido de etileno, seguido desde 1 hasta 4 unidades de óxido de propileno, seguido desde 1 hasta 4 unidades de óxido de etileno, seguido desde 1 hasta 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos tienen en solución acuosa la necesaria pequeña viscosidad, y según la invención pueden emplearse con particular ventaja.

Los tensioactivos de fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R² en la cual R¹ y R² independientemente entre sí son un radical alquilo desde 2 hasta 40 átomos de carbono de cadena lineal o cadena ramificada, saturado o insaturado una o varias veces, o un radical alquenilo; A, A', A'' y A''' independientemente entre sí son un radical del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y "w", "x", "y" y "z" son valores entre 0,5 y 90, en donde "x", "y" y/o "z" pueden ser también de preferencia 0 según la invención.

Se prefieren en particular los notensioactivos con los grupos finales cerrados poli(oxialquilados), los cuales tienen según la fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², junto a un radical R¹, el cual es un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o sin saturar, alifático o aromático con 2 hasta 30 átomos de carbono, de preferencia desde 4 hasta 22 átomos de carbono, además, un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o sin saturar, alifático o aromático R² con 1 hasta 30 átomos de carbono, en donde "x" tiene un valor entre 1 y 90, de preferencia un valor entre 30 y 80 y en particular un valor entre 30 y 60.

Son particularmente preferidos los tensioactivos de fórmula R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², en la cual R¹ es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 hasta 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R² es un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 2 hasta 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y "x" es un valor entre 0,5 y 1,5 así como "y" tiene un valor de por lo menos 15.

Son particularmente preferidos además, los notensioactivos con grupos finales cerrados poli(oxialquilados) de fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², en la cual R¹ y R² independientemente entre sí representan un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o una o varias veces sin saturar, con 2 hasta 26 átomos de carbono, R³ independientemente entre sí se escoge entre -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, aunque de preferencia se prefiere -CH₃, y x e y, independientemente entre sí, representan valores entre 1 y 32, en donde los notensioactivos con R³ = -CH₃ y valores de x desde 15 hasta 32 y valores de y desde 0,5 y 1,5 son particularmente muy preferidos.

Otros notensioactivos que pueden emplearse de preferencia son los notensioactivos poli(oxialquilados) con grupos finales cerrados de fórmula R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², en la cual R¹ y R² son radicales de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o sin saturar, alifáticos o aromáticos con 1 hasta 30 átomos de carbono, R³ es H ó un radical metilo-, etilo-, n-propilo-, iso-propilo, n-butilo-, 2-butilo- ó 2-metil-2-butilo, x es un valor entre 1 y 30, k y j es un valor entre 1 y 12, de preferencia entre 1 y 5. Cuando el valor de x ≥ 2, todos los R³ de la fórmula antes citada R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² pueden ser diferentes. R¹ y R² son de preferencia radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, saturados o sin saturar, lineales o ramificados, con 6 hasta 22 átomos de carbono, en donde los radicales con 8 hasta 18 átomos de carbono son especialmente preferidos. Para el radical R³ se prefieren particularmente el H, el -CH₃ ó el -CH₂CH₃. Valores particularmente preferidos para x están en el margen desde 1 hasta 20, en particular, desde 6 hasta 15.

Como se ha descrito anteriormente, cada R^3 de la fórmula de más arriba puede ser diferente, en el caso de que $x \geq 2$. Por este motivo, la unidad de óxido de alquileo en los paréntesis de los extremos puede variar. Cuando x es por ejemplo 3, el radical R^3 puede escogerse para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) ó unidades de óxido de propileno ($R^3 = CH_3$) las cuales puedan juntarse una tras otra en un orden cualquiera, por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). El valor 3 para x ha sido escogido como ejemplo, pero puede ser un valor mucho más grande, de manera que la amplitud de la variación aumenta con valores crecientes de x y abarca por ejemplo, un gran número de grupos (EO) combinados con un número pequeño de grupos (PO), o a la inversa.

Con particular preferencia, los alcoholes poli(oxialquilados) con los grupos finales cerrados de la fórmula anteriormente expuesta, presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de manera que la fórmula anterior se simplifica a $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En esta última fórmula citada, R^1 , R^2 y R^3 son como se ha definido más arriba y x representa un número desde 1 hasta 30, de preferencia desde 1 hasta 20 y en particular desde 6 hasta 18. Son particularmente preferidos los tensioactivos en los cuales los radicales R^1 y R^2 tienen desde 9 hasta 14 átomos de carbono, R^3 es H y x tiene valores desde 6 hasta 15.

Las longitudes de cadenas de carbonos mencionadas así como los grados de etoxilación o respectivamente los grados de alcoxilación de los citados niotensioactivos, representan valores estadísticos medios, los cuales para un producto especial pueden ser un número entero o un número fraccionario. Tomando como base el procedimiento de obtención, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas consisten en su mayor parte, no en un representante individual, sino que son mezclas, por lo cual tanto para las longitudes de cadena de carbonos como también para los grados de etoxilación o respectivamente grados de alcoxilación, pueden obtenerse valores medios y en consecuencia números fraccionarios.

Naturalmente, los tensioactivos no iónicos antes citados pueden emplearse no solamente como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezcla de tensioactivos no se designan solamente las mezclas de tensioactivos no iónicos, que en conjunto coinciden con una de las fórmulas generales más arriba citadas, sino también aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, las cuales pueden ser descritas mediante fórmulas generales diferentes de las antes citadas.

Cuando se emplean tensioactivos aniónicos como componentes de productos para el lavado de la vajilla en máquina, su contenido referido al peso total del producto es de preferencia menor de un 4% en peso, de preferencia menor de un 2% en peso y con muy particular preferencia menor de un 1% en peso. Son preferidos aquellos productos para el lavado de la vajilla en máquina los cuales no contienen ningún tensioactivos aniónico.

En lugar de los citados tensioactivos o en combinación con ellos pueden emplearse también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

En los productos para el lavado de la vajilla en máquina el contenido en tensioactivos catiónicos y/o anfóteros es de preferencia inferior a un 6% en peso, de preferencia inferior a un 4% en peso, con muy particular preferencia inferior a un 2% en peso y en particular inferior a 1% en peso. Los productos para el lavado de la vajilla en máquina, los cuales no contienen ningún tensioactivo catiónico o anfótero son particularmente preferidos.

Algunas recetas como ejemplo para productos preferidos para el lavado o limpieza conteniendo tensioactivos de dos o más fases, pueden extraerse de la siguiente tabla:

| Componente (fase) | Receta 25 [% en peso] | Receta 26 [% en peso] | Receta 27 [% en peso] | Receta 28 [% en peso] |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Blanqueador de oxígeno [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador de blanqueo [≠1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [≠1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |
| Tensioactivo no iónico * | 0,1 hasta 15 | 0,2 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| *como componente de la fase [1] y/o una o más fases adicionales | | | | |

Al grupo de los polímeros pertenecen en particular los polímeros activos para el lavado o limpieza, por ejemplo los polímeros abrillantadores y/o los polímeros de acción descalcificante. En general pueden emplearse en los

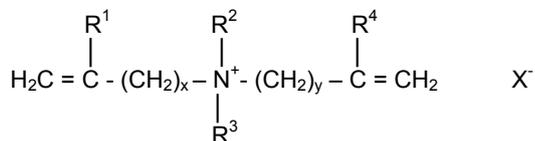
productos para el lavado o limpieza, junto a polímeros no iónicos también polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

"Polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención son aquellos polímeros los cuales tienen una carga positiva en la moléculas del polímero. Esto puede tener lugar por ejemplo, mediante grupos (alquil-) amonio presentes en la cadena del polímero u otros grupos cargados positivamente. Polímeros catiónicos particularmente preferidos proceden de los grupos de los derivados cuaternarios de celulosa, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios, de los derivados catiónicos del guar, de las sales dimetildialilamonio de polímeros y sus copolímeros con ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico, de los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternarios del aminoacrilato y metacrilato de dialquilo, de los copolímeros vinilpirrolidona – cloruro de metoimidazolinio, de los polivinilalcoholes cuaternizados o de los polímeros conocidos por las denominaciones INCI, polyquaternium 2, polyquaternium 17, polyquaternium 18 y polyquaternium 27.

Los "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención se caracterizan por tener junto a un grupo cargado positivamente en la cadena del polímero además también grupos o respectivamente unidades de monómeros cargados negativamente. Estos grupos pueden tratarse por ejemplo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

Los productos para el lavado o limpieza preferidos, en particular los productos para el lavado de la vajilla en máquina preferidos, se caracterizan porque contienen un polímero a) el cual presenta unidades de monómeros de fórmula $R^1R^2C = CR^3R^4$, en la cual los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , independientemente entre sí, se escogen del grupo formado por el hidrógeno, grupos hidroxilo derivatizados, grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 30 átomos de carbono, arilo, grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 30 átomos de carbono substituidos con arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos heteroatómicos con por lo menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, por lo menos un átomo de N cuaternizado o por lo menos un grupo amino con una carga positiva en la zona del margen del pH de 2 a 11, ó sales de las mismas, con la condición de que por lo menos un radical R^1 , R^2 , R^3 , R^4 sea un grupo orgánico heteroatómico y por lo menos con una carga positiva sin nitrógeno cargado, por lo menos un átomo de N cuaternizado o por lo menos un grupo amino con una carga positiva.

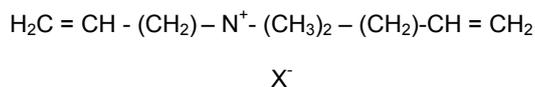
En el marco de la presente solicitud, los polímeros catiónicos o anfóteros particularmente preferidos contienen como unidad de monómeros un compuesto de fórmula general:



en la cual R^1 y R^4 , independientemente entre sí, son H ó un radical de hidrocarburo lineal o ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono; R^2 y R^3 , independientemente entre sí, son un grupo alquilo, hidroxialquilo, o aminoalquilo, en los cuales el radical alquilo es lineal o ramificado y tiene entre 1 y 6 átomos de carbono, en donde se trata de preferencia de un grupo metilo; x e y independientemente entre sí, son un número entero entre 1 y 3. X representa un ión contrario, de preferencia un ión contrario del grupo formado por el cloruro, el bromuro, el yoduro, el sulfato, el bisulfato, el metosulfato, el laurilsulfato, el dodecilbenzosulfonato, el p-toluensulfonato (tosilato), el cumolsulfonato, el xilolsulfonato, el fosfato, el citrato, el formiato, el acetato o sus mezclas.

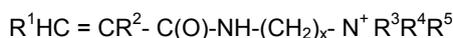
Los radicales preferidos R^1 y R^4 de la fórmula anterior se escogen del grupo formado por: $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, y $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

Son muy particularmente preferidos los polímeros, los cuales tienen una unidad de monómeros catiónica de la anterior fórmula general en la cual R^1 y R^4 son H, R^2 y R^3 son metilo y "x" e "y" son cada vez 1. La correspondiente unidad de monómeros, de fórmula



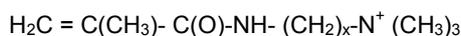
recibe también el nombre, en el caso de X⁻ = cloruro, de DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

Otros polímeros catiónicos o anfóteros particularmente preferidos contienen una unidad de monómeros de fórmula general:



5
 en la cual R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 independientemente entre sí, es un radical alquilo o hidroxialquilo, lineal o ramificado, saturado o sin saturar, con 1 hasta 6 átomos de carbono, de preferencia es un radical alquilo lineal o ramificado escogido del grupo formado por $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, y $-(CH_2CH_2-O)_nH$ y "x" es un número entero entre 1 y 6.

15 Muy particularmente preferidos son en el marco de la presente solicitud, aquellos polímeros los cuales tienen una unidad de monómeros catiónica de la presente fórmula general en la cual R^1 es H y R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son metilo y "x" es 3. Las correspondientes unidades de monómeros de fórmula:



20 reciben también el nombre, en el caso de X^- = cloruro, de MAPTAC (cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio).

Según la invención se emplean de preferencia aquellos polímeros que como unidades de monómeros contienen sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

25 Los polímeros anfóteros anteriormente citados tienen no solamente grupos catiónicos sino que tienen también grupos aniónicos, o respectivamente unidades, de monómeros aniónicos. Estas unidades de monómeros aniónicas proceden por ejemplo de grupos carboxilato lineales o ramificados, saturados o sin saturar, de fósfonatos lineales o ramificados, saturados o sin saturar, de sulfatos lineales o ramificados, saturados o sin saturar o de sulfonatos lineales o ramificados, saturados o sin saturar. Las unidades de monómeros preferidas son el ácido acrílico, el ácido (meta)acrílico, el ácido (dimetil) acrílico, el ácido (etil) acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotonico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo el ácido alloxibenzosulfónico y el ácido metalilsulfónico o los ácidos alilfosfónicos.

35 Polímeros anfóteros preferidos que pueden emplearse, proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metil metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/alquilmetacrilato/alquilaminoetilmetacrilato/alquilmetacrilato, así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos no saturados, ácidos carboxílicos no saturados derivatizados catiónicos, y eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

45 Polímeros híbridos que pueden emplearse de preferencia, proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico así como de sus sales alcalinas y de amonio, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico así como de sus sales alcalinas y de amonio y de los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.

50 Son preferidos además los polímeros anfóteros, los cuales junto a uno o varios monómeros aniónicos comprenden como monómeros catiónicos el cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio y el cloruro de dimetil-(dialil)amonio.

Polímeros anfóteros particularmente preferidos proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil) amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido alquil(met)acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio.

60 Son particularmente preferidos los polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido alquil(met)acrílico, así como de sus sales alcalinas y de amonio.

Los productos de lavado o limpieza contienen los polímeros catiónicos antes citados y/o los polímeros anfóteros, de preferencia en cantidades desde un 0,01 hasta un 10% en peso, cada vez referidos al peso total del producto de lavado o limpieza. Son preferidos en el marco de la presente solicitud sin embargo, aquellos productos de lavado o limpieza de los cuales la proporción en peso de los polímeros catiónicos y/o anfóteros es desde un 0,01 hasta un 18% en peso, de preferencia desde un 0,01 hasta un 6% en peso, de preferencia desde un 0,01 hasta un 4% en peso, con particular preferencia desde un 0,01 hasta un 2% en peso, y en particular desde un 0,01 hasta un 1% en peso cada vez referidos sobre el peso total del producto para el lavado de la vajilla en máquina.

Para aumentar el rendimiento del lavado o respectivamente la limpieza de los productos de lavado o limpieza pueden emplearse las enzimas. A las mismas pertenecen en particular las proteasas, las amilasas, las lipasas, las hemicelulasas, las celulasas, las perhidrolasas o las oxidoreductasas, así como de preferencia, sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; a partir de las moléculas naturales existen variantes mejoradas que están a disposición para emplear en los productos de lavado o limpieza, las cuales en consecuencia se emplean preferentemente. Los productos de lavado o limpieza contienen enzimas de preferencia en una cantidad total de 1×10^{-6} hasta un 5% en peso referidos a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos ya conocidos, por ejemplo, el método BCA ó el método del biuret.

Entre las proteasas son preferidas las del tipo de la subtilisina. Ejemplos de la misma son la subtilisina BPN' y la subtilisina Carlsberg así como sus formas más desarrolladas, la proteasa BP92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las de las subtilasas, pero sin embargo no las enzimas, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7, subordinadas en el sentido más estricto a las subtilisinas.

Ejemplos de amilasas que pueden emplearse según la invención, son las α -amilasas del *Bacillus licheniformis* del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, del *Aspergillus niger* y del *A. oryzae*, así como nuevos desarrollos mejorados para el empleo en productos de lavado y limpieza de las antes citadas amilasas. En consecuencia deben destacarse para esta finalidad, las α -amilasas del *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrin-glucanotransferasa (CGTasa) del *B. agardherens* (DSM 9948).

De preferencia, se emplean una o varias enzimas y/o preparaciones de enzimas, de preferencia preparaciones sólidas de proteasas y/o preparaciones de amilasas, en cantidades desde un 0,1 hasta un 5% en peso, de preferencia desde un 0,2 hasta un 4,5% en peso, y en particular desde un 0,4 hasta un 4% en peso cada vez referidos al total del medio que contiene las enzimas.

Algunas recetas como ejemplo para productos de lavado o limpieza de dos o varias fases, conteniendo enzimas, preferidas, pueden extraerse de la siguiente tabla:

| Componente (fase) | Receta 29 [% en peso] | Receta 30 [% en peso] | Receta 31 [% en peso] | Receta 32 [% en peso] |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Blanqueador de oxígeno [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador de blanqueo [#1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [#1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |
| Preparación de enzimas [#1] | 0,1 hasta 12 | 0,2 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 |
| * como componente de la fase [1] y/o de una u otras varias fases | | | | |

Los inhibidores de la corrosión sobre el vidrio evitan la aparición de turbideces, estrías y rasguños pero también la irisación de la superficie de los vasos en los vasos lavados en máquina. Inhibidores preferidos de la corrosión sobre vidrio proceden del grupo de las sales de magnesio y de zinc así como de los complejos de magnesio y zinc.

El espectro de las sales de zinc preferidas según la invención, de preferencia de ácidos orgánicos, con particular preferencia de ácidos carboxílicos orgánicos, abarca desde las sales que son difícilmente solubles en agua o no son nada solubles, a saber, que tienen una solubilidad por debajo de 100 mg/litro, de preferencia por debajo de 10 mg/litro, en particular por debajo de 0,01 mg/litro, hasta aquellas sales que tienen una solubilidad en agua por encima de los 100 mg/litro, de preferencia por encima de los 500 mg/litro, con particular preferencia por encima de 1 g/litro y en particular por encima de 5 g/litro (todas las solubilidades a 20°C de temperatura del agua). Al primer grupo de sales de zinc pertenecen por ejemplo el citrato de zinc, el oleato de zinc y el estearato de zinc, al grupo de las sales solubles de zinc pertenecen por ejemplo el formiato de zinc, el acetato de zinc, el lactato de zinc y el gluconato de zinc.

Con particular preferencia se emplea como inhibidor de la corrosión sobre el vidrio, por lo menos una sal de zinc de un ácido carboxílico orgánico, siendo particularmente preferido emplear una sal de zinc del grupo formado por: estearato de zinc, oleato de zinc, gluconato de zinc, acetato de zinc, lactato de zinc, y citrato de zinc. También son preferidos el ricinoleato de zinc, el abietato de zinc y el oxalato de zinc.

En el marco de la presente invención el contenido en sal de zinc de los productos de lavado o limpieza es de preferencia desde un 0,1 hasta un 5% en peso, de preferencia, desde un 0,2 hasta un 4% en peso, y en particular desde un 0,4 hasta un 3% en peso, o respectivamente el contenido de zinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) entre 0,01 hasta un 1% en peso, de preferencia entre un 0,02 hasta un 0,5% en peso, y en particular entre un 0,04 hasta un 0,2% en peso, cada vez referidos al peso total del producto que contiene el inhibidor de la corrosión sobre vidrio.

Los inhibidores de la corrosión sirven como protección del artículo que se lava o de la misma máquina, en donde el lavado de la vajilla en máquina, particularmente el producto de protección de la plata, tiene una particular importancia. Pueden emplearse las sustancias ya conocidas en el estado actual de la técnica. En general pueden escogerse ante todo productos de protección de la plata, a partir del grupo formado por los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales de los metales de transición, o complejos de los mismos. Se emplean con particular preferencia el benzotriazol y/o el alquilaminotriazol.

Además, en las formulaciones de limpieza se encuentran a menudo, productos que contienen cloro activo, que pueden evitar claramente la corrosión de las superficies de plata. En productos de limpieza exentos de cloro se emplean particularmente compuestos orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno, con actividad redox, como los fenoles bi y trivalentes, por ejemplo, la hidroquinona, la pirocatequina, la hidroxihidroquinona, el ácido gálico, la floroglucina, el pirogalol, o respectivamente los derivados de esta clase de compuestos. También los compuestos inorgánicos tipo complejos, como las sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce se emplean a menudo. De preferencia, se trata a este respecto de las sales de los metales de transición, los cuales se escogen del grupo formado por las sales de manganeso y/o de cobalto y/o complejos de los mismos, particularmente preferidos son los (amino)complejos de cobalto, los complejos de (acetato) de cobalto, los (carbonil)complejos de cobalto, del cloruro de cobalto o de manganeso, y del sulfato de manganeso. Igualmente pueden emplearse compuestos de zinc para inhibir la corrosión del artículo que se lava.

Las citadas sales metálicas y/o los complejos metálicos se encuentran en los productos de limpieza, de preferencia en una cantidad desde un 0,05 hasta un 6% en peso, de preferencia desde un 0,2 hasta un 2,5% en peso, en cada caso referidos sobre el total del producto.

Los productos de lavado o limpieza de dos o más fases, caracterizados porque además del producto de lavado o limpieza de dos o más fases, contienen un producto para la protección de la plata, el cual está presente juntamente con el producto blanqueante a) en una fase del producto de lavado o limpieza, son preferidos según la invención .

Algunas recetas ejemplares para productos de lavado o limpieza conteniendo un producto para protección de la plata, de preferencia de dos o más fases, pueden extraerse de la siguiente tabla:

| Componente (fase) | Receta 33 [% en peso] | Receta 34 [% en peso] | Receta 35 [% en peso] | Receta 36 [% en peso] |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Blanqueador de oxígeno [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador de blanqueo [≠1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [≠1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |
| Producto protector de la plata [1] | 0,05 hasta 6 | 0,05 hasta 6 | 0,2 hasta 2,5 | 0,2 hasta 2,5 |

| Componente (fase) | Receta 37 [% en peso] | Receta 38 [% en peso] | Receta 39 [% en peso] | Receta 40 [% en peso] |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Blanqueador de oxígeno [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador de blanqueo ^b [1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Activador de blanqueo [≠1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |

| | | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Catalizador de blanqueo [≠1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |
| Producto protector de la plata [1] | 0,05 hasta 6 | 0,05 hasta 6 | 0,2 hasta 2,5 | 0,2 hasta 2,5 |
| ^b activador de blanqueo en forma de partículas, el cual referido a su peso total tiene un contenido en activador de blanqueo por debajo de un 80% en peso | | | | |

- 5 Como esencia de perfume o respectivamente sustancias odoríferas, pueden emplearse en el marco de la presente invención, compuestos odoríferos individuales, como por ejemplo, productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Se prefieren sin embargo aquellas mezclas de diferentes sustancias, las cuales generan en conjunto una correspondiente agradable fragancia. Dichas esencias de perfume pueden también contener mezclas de sustancias odoríferas naturales accesibles a partir de fuentes vegetales, por ejemplo esencia de pino, esencia de cítricos, esencia de jazmín, esencia de pachulí, esencia de rosas o esencia de ylang ylang.
- 10 Las sustancias colorantes preferidas, cuya elección no representa ninguna dificultad para el experto, poseen una alta estabilidad al almacenamiento frente al resto de componentes del producto y frente a la luz, así como ninguna marcada substantividad frente a los productos que contienen colorantes en los substratos a tratar, como por ejemplo, textiles, vidrio, cerámica o vajillas de plástico, para no colorear a los mismos.
- 15 Para facilitar la disgregación de los cuerpos previamente moldeados, es posible incorporar en estos productos, productos auxiliares de la desintegración, los llamados productos desintegrantes de comprimidos, para acortar el tiempo de disgregación. Entre los productos disgregantes de comprimidos o respectivamente acelerantes de la disgregación están comprendidos productos auxiliares para lograr una rápida disgregación de los gránulos o tabletas en el agua u otros medios y para lograr la rápida liberación de las sustancias activas.
- 20 Estas sustancias que debido a su acción son denominadas productos desintegrantes, aumentan de volumen con la entrada del agua, en donde por una parte aumenta el propio volumen (esponjamiento) y por otra parte puede generarse también debido a la liberación de gases una presión que ayuda a la descomposición de las tabletas en partículas más pequeñas. Productos de desintegración conocidos desde hace tiempo son por ejemplo los sistemas carbonato / ácido cítrico, aunque pueden emplearse también otros ácidos orgánicos. Productos de desintegración que se esponjan son por ejemplo los polímeros sintéticos como la polivinilpirrolidona (PVP) ó los polímeros naturales o respectivamente productos naturales modificados como la celulosa y el almidón y sus derivados, alginatos o derivados de la caseína.
- 25 De preferencia, se emplean los productos auxiliares de desintegración en cantidades desde un 0,5 hasta un 10% en peso, de preferencia desde un 3 hasta un 7% en peso, y en particular desde un 4 hasta un 6% en peso, cada vez referidos al peso total del producto que contiene sustancias auxiliares de desintegración.
- 30 Los productos auxiliares de desintegración preferidos, contienen de preferencia un producto auxiliar de desintegración a base de celulosa, de preferencia en forma granular, coganular o compacta, están en los productos que contienen las sustancias de desintegración en cantidades desde un 0,5 hasta un 10% en peso, de preferencia desde un 3 hasta un 7% en peso y en particular desde un 4 hasta un 6% en peso, cada vez referidos al peso total del producto que contiene sustancias de desintegración.
- 35 Según la invención puede emplearse además un sistema efervescente para el desarrollo de gases como sustancia auxiliar para la desintegración de los comprimidos. El sistema efervescente generador de gases puede consistir en una sola sustancia la cual en contacto con el agua libera un gas. Entre estos compuestos debe citarse en particular el peróxido de magnesio, el cual por contacto con el agua libera oxígeno. Habitualmente, el sistema efervescente de liberación del gas consiste por su parte, en por lo menos dos componentes, que reaccionan entre sí con formación de gas. Aunque para ello existe un gran número de sistemas concebibles y posibles los cuales liberan por ejemplo nitrógeno, oxígeno o hidrógeno, el sistema efervescente empleado en los productos de lavado y limpieza se escoge desde un punto de vista tanto por razones económicas como también por razones ecológicas. Los sistemas efervescentes preferidos consisten en carbonato y/o bicarbonato de un metal alcalino así como un producto acidificante que es apropiado para liberar dióxido de carbono de las sales de metales alcalinos en solución acuosa.
- 40 Como grupos acidificantes que liberan dióxido de carbono a partir de las sales alcalinas en solución acuosa, puede emplearse por ejemplo el ácido bórico así como también los bisulfatos de metales alcalinos, los dihidrogenofosfatos de metales alcalinos y otras sales inorgánicas. De preferencia se emplean de todas formas sustancias acidificantes orgánicas, entre las cuales el ácido cítrico es una sustancia acidificante particularmente preferida. De preferencia, las sustancias acidificantes del sistema efervescente son del grupo de los ácidos orgánicos di-, tri- y oligocarboxílicos, o respectivamente mezclas de los mismos.
- 45
- 50
- 55

Los productos de lavado o limpieza según la invención, están presentes en formas de suministro de dos o más fases, de preferencia en formas de suministro de dos, tres o cuatro fases.

Estas formas de suministro están preparadas de preferencia en forma de una unidad de dosificación. La denominación de "unidad de dosificación del producto de lavado o limpieza" designa en la presente solicitud por lo tanto aquellas formas de suministro las cuales contienen la suficiente cantidad de sustancia activa de lavado y limpieza para la ejecución de un proceso individual de limpieza. Este tipo de formas de suministro tienen por ejemplo, de preferencia un peso entre 8 y 35 gramos, de preferencia entre 10 y 30 gramos y particularmente entre 12 y 25 gramos. El volumen de los cuerpos conformados está normalmente en el margen entre 5 y 40 ml, de preferencia entre 8 y 30 ml y en particular entre 12 y 20 ml.

Las unidades de dosificación de los productos de lavado o limpieza particularmente preferidos, tienen unas medidas en el margen de 5 cm x 3 cm x 3 cm, de preferencia en el margen de 4,5 cm x 2,5 cm x 2,5 cm, con particular preferencia en el margen de 4 cm x 2 cm x 2 cm.

Como "fase" de estas unidades de dosificación de los productos de lavado o limpieza de dos o más fases, se designan en el marco de esta solicitud zonas macroscópicamente visibles en estas unidades de dosificación. En el caso de las unidades de dosificación de los productos de lavado y limpieza en forma de comprimidos, éstos son por ejemplo capas o núcleos. En el caso de unidades de dosificación en forma de cuerpos moldeados por inyección o bolsas de láminas, se designan como "fases" las preparaciones activas para el lavado o limpieza que se encuentran separadas entre sí en las cámaras de recepción de estas unidades de dosificación.

Los productos de lavado o limpieza de dos o más fases según la invención pueden tener fases sólidas o líquidas, o combinaciones de fases sólidas y líquidas.

Ejemplos de unidades de dosificación para los productos de lavado o limpieza de dos o más fases anteriormente descritos, son como ya se ha mencionado, comprimidos de dos o más capas, cuerpos moldeados por inyección con dos o más cámaras de recepción separadas entre sí, o bolsas con dos o más cámaras de recepción separadas entre sí.

En una versión particularmente preferida, los productos para lavado o limpieza de dos o más fases según la invención, están presentes en forma de comprimidos de dos o más fases, de preferencia, en forma de comprimidos de dos o más capas.

Las fases individuales de los comprimidos base de dos o más fases o comprimidos con núcleo, están colocadas en capas. La proporción en peso de la fase más pequeña es, referida al comprimido completo, de preferencia inferior a un 5% en peso, con mayor preferencia inferior a un 10% en peso y particularmente inferior a un 20% en peso. La proporción en peso de la fase con la proporción en peso más alta de los comprimidos, es en los comprimidos de dos fases, de preferencia no superior a un 90% en peso, con mayor preferencia no superior a un 80% en peso y en particular entre un 55 y un 70% en peso. En el caso de los comprimidos de tres fases la proporción en peso de la fase con la proporción en peso más alta en el comprimido, es de preferencia no superior a un 80% en peso, con mayor preferencia no superior a un 70% en peso y en particular entre 35 y 60% en peso.

La obtención de los comprimidos de productos para el lavado de la vajilla tiene lugar de preferencia de la manera ya conocida por el experto mediante compresión de una mezcla previa en forma de partículas. A este respecto es preferido según la invención que la mezcla previa en forma de partículas tenga un tamaño de partículas medio entre 0,4 y 3,0 mm, de preferencia entre 0,6 y 2,5 mm, y en particular entre 0,8 y 2,0 mm.

En el marco de la presente invención, los procedimientos preferidos se caracterizan porque la operación de comprimido se efectúa en una prensa a una presión de 0,01 hasta 50 kNcm⁻², de preferencia desde 0,1 hasta 40 kNcm⁻² y en particular desde 1 hasta 25 kNcm⁻².

El grueso de los comprimidos preferidos para el producto de lavado de la vajilla según la invención es entre 1,1 y 1,8 gramos/cm³, de preferencia entre 1,2 y 1,7 cm³ y en particular entre 1,3 y 1,6 g/cm³.

Otro objeto de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la obtención de un comprimido para un producto de lavado o limpieza de dos o más fases, caracterizado porque, se obtiene una mezcla previa en forma de partículas, la cual comprende:

- a) un producto blanqueante
- b) un activador de blanqueo
- c) un catalizador de blanqueo escogido entre el grupo de las sales de los metales de transición para el refuerzo del blanqueo, y los complejos de metales de transición.

y se comprime de tal forma en un comprimido, de manera que el producto blanqueante a) separado de los componentes b) y c) está presente en una fase separada del producto de lavado o limpieza, caracterizado porque el activador de blanqueo b) se emplea en forma de partículas, y las partículas del activador de blanqueo referidas al peso total tienen un contenido en activador de blanqueo por encima del 80% en peso.

Algunas recetas ejemplares para comprimidos preferidos de productos de lavado o limpieza de dos o más fases, pueden extraerse de la siguiente tabla:

| Componente (fase) | Receta 41 [% en peso] | Receta 42 [% en peso] | Receta 43 [% en peso] | Receta 44 [% en peso] |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Blanqueador de oxígeno [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador de blanqueo [≠1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [#1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |
| Substancia estructural * | 1 hasta 60 | 2 hasta 50 | 5 hasta 50 | 10 hasta 50 |
| Polímero conteniendo grupos ácido * | 0,1 hasta 30 | 0,5 hasta 25 | 1 hasta 20 | 1 hasta 20 |
| Tensioactivo no iónico * | 0,1 hasta 15 | 0,2 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Preparación de enzimas [#1] | 0,1 hasta 12 | 0,2 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 |

* Componente de las fases [1] y/o [2] y/o una u otras más fases

| Componente (fase) | Receta 45 [% en peso] | Receta 46 [% en peso] | Receta 47 [% en peso] | Receta 48 [% en peso] |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Blanqueador de oxígeno [1] | 2 hasta 30 | 4 hasta 20 | 4 hasta 20 | 6 hasta 15 |
| Activador de blanqueo ^b [1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Activador de blanqueo [#1] | 0,1 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Catalizador de blanqueo [≠1] | 0,001 hasta 3 | 0,001 hasta 3 | 0,01 hasta 2 | 0,01 hasta 1,0 |
| Substancia estructural * | 1 hasta 60 | 2 hasta 50 | 5 hasta 50 | 10 hasta 50 |
| Polímero conteniendo grupos ácido * | 0,1 hasta 30 | 0,5 hasta 25 | 1 hasta 20 | 1 hasta 20 |
| Tensioactivo no iónico * | 0,1 hasta 15 | 0,2 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 1 hasta 6 |
| Preparación de enzimas [#1] | 0,1 hasta 12 | 0,2 hasta 10 | 0,5 hasta 8 | 0,5 hasta 8 |
| Producto protector de la plata [1] | 0,05 hasta 6 | 0,05 hasta 6 | 0,2 hasta 2,5 | 0,2 hasta 2,5 |

^b activador de blanqueo en forma de partículas, el cual, referido al peso total, tiene un contenido en activador de blanqueo, por debajo de un 80 % en peso

* Componente de las fases [1] y/o [2] y/o una u otras más fases

Para aumentar el rendimiento pueden preverse prensas rotativas con dos zapatas de alimentación, con las cuales para la obtención de un comprimido debe recorrerse solamente un semicírculo.

Como se ha mencionado al principio, los comprimidos en el marco de la presente invención presentan igualmente varias fases, en particular varias capas. Los cuerpos moldeados pueden a este respecto fabricarse en formas espaciales predeterminadas y tamaños predeterminados. Como formas espaciales entran en cuestión prácticamente todas las configuraciones útiles, por ejemplo formas de panel, de varilla o respectivamente barras, dados, formas cúbicas, y los correspondientes elementos espaciales con caras laterales planas así como en particular, configuraciones en forma de cilindro con una sección transversal en forma de círculo o elipse. A este respecto, esta última configuración comprende la forma de presentación de los comprimidos hasta la de piezas cilíndricas compactas con una relación de altura a diámetro por encima de 1.

Para la obtención de cuerpos moldeados de dos y más capas se colocan varias zapatas de alimentación una detrás de otra sin que la primera capa ligeramente prensada sea expulsada antes de otro llenado. Mediante una adecuada conducción del proceso se obtienen de esta manera también comprimidos recubiertos y "comprimidos punto", los cuales tienen una configuración en forma de capas de cebolla, en donde en el caso de dichos "comprimidos punto" la capa superior de un núcleo o respectivamente las capas del núcleo no están cubiertas y por ello quedan a la vista. Pueden obtenerse además, "comprimidos artesa" ("vaciados"), los cuales en su cara superior presentan una depresión (un espacio vacío abierto por una cara y limitado por las bandas y el fondo).

Productos para el lavado o limpieza de dos o más fases según la invención particularmente preferidos presentan la forma de un comprimido "artesa" con un núcleo colocado en la depresión, de preferencia, a presión.

El correspondiente procedimiento para la obtención de un comprimido para el lavado de la vajilla, caracterizado porque se prepara una mezcla previa en forma de partículas, la cual comprende:

- a) un producto blanqueante
- b) un activador de blanqueo
- c) un catalizador de blanqueo escogido entre el grupo de sales de metales de transición y complejos de metales de transición reforzadores del blanqueo.

y con la que se prensa un "comprimido artesa", de manera que el producto blanqueante a) está separado de los componentes b) y c) en una fase separada del producto de lavado o limpieza, caracterizado porque el activador de blanqueo b) se emplea en forma de partículas y las partículas del activador de blanqueo, referidas a su peso total tienen un contenido en activador de blanqueo por encima del 80% en peso.

Después del prensado, los cuerpos moldeados del producto de lavado y limpieza presentan una gran estabilidad. La resistencia a la rotura de los cuerpos moldeados de forma cilíndrica puede tener un valor por encima de la medida de la tensión diametral de rotura. Esta puede determinarse según la ecuación

$$\sigma = \frac{2 P}{\pi D t}$$

En dicha ecuación, σ representa la tensión de rotura diametral (diametral fracture stress DFS) en Pa, P es la fuerza en N, la cual conduce a la presión ejercida sobre el cuerpo moldeado, la cual causa la rotura del cuerpo moldeado, D es el diámetro del cuerpo moldeado en metros y t es la altura del cuerpo moldeado.

En otra versión preferida están presentes los productos de lavado o limpieza de dos o más fases según la invención, en forma de unidades de dosificación moldeadas por inyección con dos o más cámaras de recepción separadas entre sí.

El moldeo por inyección significa a este respecto, cambiar la forma de una masa de moldeo de tal manera que la masa contenida en un cilindro de masa para más de un proceso de inyección se ablanda plásticamente bajo la acción del calor y mediante presión se introduce a través de una tobera en el espacio vacío de un molde previamente cerrado. El procedimiento se emplea principalmente en masas de moldeo no endurecibles, pero que solidifican en el molde por enfriamiento. El moldeo por inyección es un procedimiento moderno muy económico para la obtención de objetos a los que se da forma sin arranque de virutas y es particularmente apropiado para la fabricación automática en serie. En la práctica, se calienta la masa de moldeo (polvo, granos, dados, pastas, entre otros) hasta que se fluidifica (hasta 180°C) y se inyecta a alta presión (hasta 140 MPa) en un molde cerrado, compuesto de dos partes, es decir el molde (antes llamada matriz) y el núcleo (antes llamado punzón), de preferencia moldes enfriados con agua, en donde se enfría y se solidifica. Pueden emplearse las máquinas de inyección a pistón y de inyección con helicoide. Como masas de moldeo (masas de inyección) son apropiados los polímeros solubles en agua como por ejemplo los éteres de celulosa, la pectina, los polietilenglicoles, los polivinilalcoholes, la polivinilpirrolidona, los alginatos, la gelatina o el almidón.

En una tercera versión preferida, los productos de lavado o limpieza de dos o más fases según la invención, están presentes en forma de bolsas de láminas con dos o más cámaras de recepción separadas entre sí.

Las bolsas de láminas se obtienen de preferencia mediante el termoconformado de un material para envolturas en forma de láminas. El termoconformado tiene lugar de preferencia mediante la alimentación del material para envolturas sobre una artesa de recepción que se encuentra sobre una matriz que forma el plano de embutición, y la pieza de moldeo del material para envolturas se moldea en esta artesa de recepción, por efecto de la presión y/o el vacío. El material para envolturas puede someterse a un tratamiento previo antes o durante el conformado mediante

la acción del calor y/o disolventes y/o acondicionamiento contra las condiciones ambientales, la humedad atmosférica relativa y/o las temperaturas cambiadas. La acción de la presión puede tener lugar mediante las dos piezas de un molde, las cuales se comportan entre sí como un positivo y un negativo con lo que se da forma a una película colocada entre estos moldes. Como fuerzas de presión es apropiada también la acción del aire comprimido y/o el propio peso de la lámina y/o el propio peso de un substancia activa aplicada sobre la capa superior de la lámina.

Como materiales en láminas son apropiados los polímeros solubles en agua como por ejemplo los éteres de celulosa, la pectina, el polietilenglicol los polivinilalcoholes, la polivinilpirrolidona, los alginatos, la gelatina o el almidón

Objeto de la presente solicitud es además un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina de lavado de vajilla, mediante el empleo de productos para el lavado de la vajilla en máquina según la invención, en donde los productos para el lavado de la vajilla en máquina se dosifican, de preferencia durante el proceso de un programa de lavado de vajilla, antes del principio del lavado principal o en el transcurso del lavado principal, en el espacio interior de la máquina de lavado de vajilla. La dosificación o respectivamente la entrada del producto según la invención en el espacio interno de la máquina de lavado de vajilla puede tener lugar manualmente, aunque de preferencia sin embargo, el producto se dosifica mediante la cámara de dosificación de la máquina de lavado de vajilla, hacia el espacio interior de la máquina de lavado de vajilla. En el transcurso del procedimiento de limpieza no se dosifica de preferencia ningún producto descalcificador adicional ni ningún abrillantador adicional en el espacio interno de la máquina de lavado de vajilla. Un kit para una máquina de lavado de vajilla, que comprende:

- a) un producto para el lavado de la vajilla en máquina, según la invención
- b) una instrucción que indica al usuario, que el producto para el lavado de vajilla en máquina es para emplear sin adición de un abrillantador y/o sin una sal para descalcificar.

Los productos para el lavado de vajilla en máquina según la invención muestran sus ventajosas propiedades de limpieza en particular también en procedimientos de limpieza a baja temperatura. Procedimientos de lavado de vajilla preferidos mediante el empleo de productos según la invención se caracterizan porque este procedimiento puede efectuarse a temperaturas hasta un máximo de 55 °C de preferencia hasta un máximo de 50 °C.

Como se ha descrito al principio, los productos de la invención se caracterizan frente a los productos convencionales para el lavado de vajilla en máquina, por un mejor rendimiento de limpieza de las manchas blanqueables. Un objeto de la presente solicitud es por lo tanto además el empleo de un producto para el lavado de vajilla en máquina según la invención para mejorar el rendimiento del blanqueo en el lavado de la vajilla en máquina, en particular para eliminar las manchas de té.

Ejemplos

En una máquina para el lavado de vajilla (Miele G 698) se sometió una vajilla sucia a un lavado a máquina con una dureza del agua de 21° dH y una temperatura de 50°C, en donde se emplearon cada vez, 21 g de uno de los productos para el lavado de vajilla en máquina indicados en la siguiente tabla en forma de comprimidos de dos fases.

| | Componente | V1 [% en peso] | E1 [% en peso] |
|---|-----------------------------------|----------------|----------------|
| Fase [1] | Percarbonato de sodio | 15 | 15 |
| Fase [2] | TAED | 3,9 * | 3** |
| | Complejo Mn-Me ₃ -TACN | 0,05 | 0,05 |
| Phase [1] y/o [2] | Tripolifosfato de potasio | 30 | 30 |
| | Carbonato de sodio | 12 | 12 |
| | HEDP | 2 | 2 |
| | Copolímero aniónico | 20 | 20 |
| | Tensioactivo no iónico | 5 | 5 |
| | Preparación de proteasa | 1,5 | 1,5 |
| | Preparación de amilasa | 1,5 | 1,5 |
| | Misc | Hasta 100 | Hasta 100 |
| Limpieza del té | | 5,0 | 6,5 |
| * activador de blanqueo granulado, con un contenido en TAED del 78% en peso | | | |
| ** activador de blanqueo en partículas, con un contenido en TAED por encima del 97% en peso | | | |

ES 2 400 470 T3

La limpieza del té de un producto para lavado de vajilla en máquina se evaluó con el método IKW (escala de evaluación de la limpieza del té: 10 = ninguna limpieza, hasta 0 = fuerte limpieza).

- 5 Los valores indicados en la tabla se han obtenido como valores medios de la prueba de limpieza, la cual se efectuó inmediatamente después de la obtención de los comprimidos de los productos de limpieza para vajilla, así como después de un almacenamiento de 4 semanas.

10

REIVINDICACIONES

1. Producto para el lavado o limpieza, compuesto de dos o más fases, el cual comprende:

- 5 a) un producto de blanqueo
 b) un activador de blanqueo
 c) un catalizador de blanqueo escogido del grupo de las sales de metales de transición reforzadoras del blanqueo, y complejos de metales de transición,

10 en donde el producto de blanqueo a) separado de los componentes b) y c), está presente en una fase separada del producto de lavado o limpieza, caracterizado porque el activador de blanqueo b) se emplea en forma de partículas y las partículas del activador de blanqueo, referidas a su peso total tienen un contenido en activador de blanqueo por encima del 80% en peso.

15 2. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según la reivindicación 1, caracterizado porque, el producto de blanqueo a) se trata de un producto de blanqueo con oxígeno, de preferencia el percarbonato de sodio, con particular preferencia el percarbonato de sodio con recubrimiento.

20 3. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, la proporción en peso del producto de blanqueo a) referido al peso total del producto de lavado o limpieza está entre un 2 y un 30% en peso, de preferencia entre un 4 y un 20% en peso y en particular entre un 6 y un 15% en peso.

25 4. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, se trata en el activador de blanqueo b) de un activador de blanqueo del grupo de las aminas acetiladas, de preferencia de la tetraacetilendiamina (TAED).

30 5. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, la proporción en peso del activador de blanqueo b) referido al peso total del producto de lavado o limpieza, está entre un 0,1 y un 10% en peso, de preferencia entre un 0,5 y un 8% en peso y en particular entre un 1,0 y un 6% en peso.

35 6. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el activador de blanqueo b) está presente en forma de un granulado de activador de blanqueo, el cual referido a su peso total tiene un contenido en activador de blanqueo por encima de un 85% en peso, de preferencia por encima de un 90% en peso, con particular preferencia por encima de un 95% en peso, y en particular por encima de un 97% en peso.

40 7. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el activador de blanqueo b) está presente en forma de un granulado de activador de blanqueo, el cual referido a su peso total contiene menos de un 20% en peso, de preferencia menos de un 15% en peso, con particular preferencia menos de un 10% en peso y en particular menos de un 5% en peso de un producto auxiliar de la granulación del polímero.

45 8. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el activador de blanqueo b) está presente en forma de un granulado de activador de blanqueo, el cual referido a su peso total contiene menos de un 20% en peso, de preferencia menos de un 15% en peso, con particular preferencia menos de un 10% en peso y en particular menos de un 5% en peso de aditivos de estabilización.

50 9. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, en el caso del catalizador de blanqueo c) se trata de un complejo de manganeso, de preferencia del grupo formado por los complejos del manganeso con el 1, 4, 7-trimetil- 1, 4, 7-triazaciclononano (Me₃-TACN) ó el 1, 2, 4, 7-tetrametil-1, 4, 7-triazaciclononano (Me₄-TACN).

55 10. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, la proporción en peso del catalizador de blanqueo c), referido al peso total del producto de lavado o limpieza está entre un 0,001 hasta un 3,0% en peso, de preferencia entre un 0,01 hasta un 2,0% en peso, y en particular entre un 0,01 hasta un 1,0% en peso.

60 11. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el producto de lavado o limpieza compuesto de dos o más fases contiene

además un fosfonato, de preferencia el ácido 1-hidroxietan-1,1-disfosfónico (HEDP), el cual juntamente con el producto de blanqueo a) está presente en una fase del producto de lavado o limpieza.

5 12. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el producto de lavado o limpieza está presente en forma de un comprimido de dos o más fases, de preferencia un comprimido de dos o más capas.

10 13. Producto para el lavado o limpieza compuesto de dos o más fases, según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el producto de lavado o limpieza está presente en forma de una unidad de dosificación moldeada por inyección con dos o más cámaras de recepción separadas entre sí.

14. Procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina de lavado de vajilla, mediante el empleo de un producto para el lavado de vajilla en máquina según una de las reivindicaciones 1 a 13.

15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque, en el transcurso del procedimiento de limpieza no se dosifica ningún descalcificador adicional del agua, ni ningún abrillantador adicional en el espacio interior de la máquina de lavado de vajilla.