

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 942**

51 Int. Cl.:

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2008 E 08858511 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2225357**

54 Título: **Producto de limpieza**

30 Prioridad:

11.12.2007 DE 102007059968

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

14.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZIPFEL, JOHANNES y
HOLDERBAUM, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 442 942 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producto de limpieza

5 En la presente solicitud se describen detergentes o productos de limpieza, en especial productos de limpieza para el lavado en máquinas lavavajillas. Son objeto de esta solicitud en especial los productos de limpieza de dos o más fases para máquinas lavavajillas, que contienen catalizadores de blanqueo.

10 Actualmente se suelen plantear mayores exigencias a la vajilla lavada en la máquina lavavajillas que a la vajilla lavada manualmente. Por ejemplo incluso una vajilla que a simple vista está completamente limpia de restos de comida no se considerará perfecta si después del lavado en la máquina lavavajillas presenta algunas coloraciones feas, que puedan deberse por ejemplo a la incorporación de colorantes vegetales a la superficie de dicha vajilla.

15 Para conseguir una vajilla sin manchas se emplean blanqueantes en los productos de limpieza de las máquinas lavavajillas. Para activar estos blanqueantes y para lograr un mejor blanqueo cuando se realiza el lavado a una temperatura de 60°C o inferior, los productos de limpieza para máquinas lavavajillas contienen además por lo general activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, habiéndose demostrado que son especialmente eficaces sobre todo los catalizadores de blanqueo. En la solicitud de patente europea EP 481 793 A1 (Unilever) se describen tabletas de productos de limpieza que contienen percarbonato sódico, que según las enseñanzas de esta
20 solicitud se confecciona con preferencia separado de otros componentes, que pudieran reducir su estabilidad, por ejemplo en una capa separada.

25 En el documento EP 1162257 A se describen tabletas multifásicas de detergentes, en las que una fase contiene percarbonato, TAED y catalizador de blanqueo.

30 En la publicación de patente internacional WO 02/08380 se describen bolsas multicámara para detergentes, que, en una de estas cámaras, contienen un catalizador de blanqueo, NOBS (activador) y PAP (perácido) y en otra cámara el percarbonato o el percarbonato y TAED.

35 En EP 0851025 A se describen tabletas multifásicas de detergentes o productos de limpieza, en las que una fase contiene el blanqueante, activador de blanqueo y catalizador de blanqueo.

40 En EP 0979864 A se describen tabletas multifásicas de detergentes o productos de limpieza, en las que una fase contiene el blanqueante, activador de blanqueo y catalizador de blanqueo.

45 En la publicación de patente internacional WO 2005/105303 se describen tabletas monofásicas de productos para máquina lavavajillas que contienen percarbonato, TAED y un catalizador de Mn y tienen mejor efecto limpiador de manchas de té.

50 En EP 1721962 A se describen tabletas monofásicas de productos para máquina lavavajillas que contienen percarbonato, TAED y un catalizador de Mn.

55 Los catalizadores de blanqueo se emplean en los productos de limpieza para máquinas lavavajillas en forma de granulados prefabricados. Por ejemplo en las patentes europeas EP 458 397 B1 (Unilever), EP 458 398 B1 (Unilever) y EP 530 870 B1 (Unilever) se describen catalizadores de blanqueo basados en diversos complejos de metales de transición que contienen manganeso.

60 Los procedimientos de fabricación de granulados de catalizador de blanqueo se han descrito en los documentos de publicación de patentes EP 544 440 A2 (Unilever) y WO 95/06710 A1 (Unilever). Una característica de los procedimientos allí descritos es la utilización de grandes cantidades de ligantes, que eventualmente se emplean en forma de masas fundidas, estos métodos incluyen pasos de enfriamiento y/o de secado, que requieren el uso de aparatos adicionales, por ejemplo instalaciones de lecho fluidizado.

65 A pesar de su indiscutible efecto blanqueante, la utilización de catalizadores de blanqueo no se considera satisfactoria en todos los aspectos para los expertos. Por ejemplo, a pesar de emplear catalizadores de blanqueo en especial en los productos para máquinas lavavajillas poco básicos, por ejemplo libres de fosfatos, se observa de forma a menudo inesperada que los efectos de blanqueo son malos. Por otro lado, la estabilidad al almacenado de los productos de limpieza que contienen catalizadores de blanqueo a menudo deja mucho que desear.

En vistas de esta situación inicial se plantea, pues, como objetivo de la presente solicitud el desarrollo de un producto para máquinas lavavajillas que tenga una mejor acción limpiadora, en especial sobre las suciedades blanqueables.

Ahora se ha constatado de modo sorprendente que el efecto blanqueante de los productos para máquinas lavavajillas puede intensificarse con la confección de combinaciones de sustancias activas formadas por un

blanqueante, un activador de blanqueo y un catalizador de blanqueo en unidades de dosificación bifásicas o multifásicas, con una división (split) de fases optimizada.

5 Un primer objeto de esta solicitud es, pues, un detergente o producto de limpieza bifásico o multifásico, que consta de:

- a) un blanqueante
- b) un activador de blanqueo
- 10 c) un catalizador de blanqueo elegido entre el grupo de las sales de metales de transición y de los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo,

15 dicho blanqueante a) junto con por lo menos uno de los componentes b) o c) está presente en una fase del detergente o producto de limpieza, el detergente o producto de limpieza está presente en forma de una tableta bifásica o multifásica o en forma de una unidad de dosificación moldeada por inyección con dos o más cámaras receptoras separadas entre sí y el blanqueante es un blanqueante oxigenado, caracterizado porque de los tres componentes blanqueante oxigenado, activador de blanqueo y catalizador de blanqueo el blanqueante oxigenado se halla en cada caso en una primera fase junto con uno de los dos componentes restantes y el tercer componente se halla en cada caso en la segunda fase, dicho blanqueante oxigenado está presente en una cantidad del 2 al 30 % en peso, el activador de blanqueo en una cantidad del 0,1 al 20 10 % en peso y el catalizador de blanqueo en una cantidad del 0,001 al 3 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del detergente y producto de limpieza.

25 Es característica de los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos de la invención la circunstancia de que el blanqueante a) está presente junto con uno de los componentes b) o c) en una fase del detergente o producto de limpieza y en cada caso el componente restante está presente en otra fase.

30 Dado que ha demostrado ser especialmente ventajoso confeccionar juntas la mayor cantidad parcial posible del blanqueante a) con la mayor cantidad parcial posible de uno de los componentes b) o c) en una fase, los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos se caracterizan, pues, porque la cantidad total del blanqueante a) presente en el detergente o producto de limpieza bifásico o multifásico está presente en forma confeccionada junto con la cantidad total de uno de los componentes b) o c) en una fase, mientras que en cada caso el componente restante b) y c) estará alojado en otra fase.

35 Los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos de la invención se caracterizan, pues, porque la cantidad total del blanqueante a) junto con la cantidad total de uno de los componentes b) o c) está presente confeccionado en una fase, mientras que el segundo componente parcial b) o c) está presente confeccionado aparte, en una fase separada.

40 Los detergentes o productos de limpieza multifásicos de la invención contienen como primer componente esencial un blanqueante oxigenado. Entre los compuestos que actúan como blanqueantes porque entregan H_2O_2 al agua tienen una importancia especial el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes que pueden utilizarse son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratos perhidratados, por ejemplo las sales perácidas que liberan H_2O_2 o los perácidos, por ejemplo los perbenzoatos, los peroxoalatos, el ácido perazelaico, el ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico. Pueden utilizarse también 45 blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Son blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, por ejemplo el peróxido de dibenzoílo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, entre los que cabe mencionar como ejemplos en especial a los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos.

50 Los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos se caracterizan porque el blanqueante a) es el percarbonato sódico, con preferencia especial un percarbonato sódico recubierto.

La cantidad del blanqueante a) se sitúa entre el 2 y el 30 % en peso, con preferencia entre el 4 y el 20 % en peso y en especial entre 6 y 15 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente o producto de limpieza.

55 Como segundo componente esencial, los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos de la invención contienen activadores de blanqueo. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis generan ácidos peroxocarbónicos alifáticos, que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o ácidos perbenzoicos opcionalmente sustituidos. Son idóneas las sustancias del número de átomos de C indicado que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o grupos benzoílo 60 opcionalmente sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas poliáciladas, siendo especialmente indicada la tetraacetililenodiamina (TAED).

65 Son preferidos según la invención los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos, caracterizado porque el activador de blanqueo b) es un activador de blanqueo del grupo de las aminas acetiladas, es con preferencia la tetraacetilendiamina (TAED).

Estos activadores de blanqueo, en especial la TAED, se utilizan en cantidades del 0,1 % en peso al 10 % en peso, en especial del 0,5 al 8 % en peso y con preferencia especial del 1,0 al 6 % en peso.

- 5 Son preferidos según la invención los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos, caracterizados porque la cantidad de activador de blanqueo b) se sitúa entre el 0,5 y el 8 % en peso y en especial entre el 1,0 y el 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente o producto de limpieza.

10 El activador de blanqueo b) empleado según la invención se utiliza con preferencia en una forma dividida en partículas, estas partículas tienen una cantidad de activador de blanqueo superior al 80 % en peso, porcentaje referido a su peso total. Para la acción blanqueante descrita anteriormente ha demostrado ser ventajoso que el granulado tenga la mayor cantidad posible de activador de blanqueo.

15 Los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos de la invención se caracterizan porque el activador de blanqueo b) se presenta en una forma dividida en partículas, estas partículas tienen una cantidad de activador de blanqueo superior al 85 % en peso, con preferencia superior al 90 % en peso, con preferencia especial superior al 95 % en peso y en especial superior al 97 % en peso, porcentajes referidos a su peso total.

20 En lo referente a los demás ingredientes activos y auxiliares, que pueden estar presentes en las partículas del activador de blanqueo, aparte del activador de blanqueo propiamente dicho, se ha demostrado que es ventajoso limitar el contenido de los auxiliares poliméricos de granulación y de los estabilizadores.

25 Pertenecen al grupo de los auxiliares poliméricos de granulación los polímeros orgánicos naturales, más en especial los sintéticos, por ejemplo los policarboxilatos polímeros y los polisulfonatos polímeros. El grupo de los estabilizadores incluye en especial a los fosfonatos que se describen a continuación.

30 Los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos de la invención se caracterizan porque el activador de blanqueo b) está presente en una forma dividida en partículas, que contiene menos del 20 % en peso, con preferencia menos del 15 % en peso, con preferencia especial menos del 10 % en peso y en especial menos del 5 % en peso de un auxiliar polimérico de granulación, porcentajes referidos al peso de los productos.

35 Los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos de la invención se caracterizan además porque el activador de blanqueo b) está presente en una forma dividida en partículas, que contiene menos del 20 % en peso, con preferencia menos del 15 % en peso, con preferencia especial menos del 10 % en peso y en especial menos del 5 % en peso de aditivos estabilizadores, porcentajes referidos al peso de los productos.

40 Además de los activadores de blanqueo convencionales, los detergentes o productos de limpieza de la invención contienen como tercer componente esencial por lo menos un catalizador de blanqueo c). Estas sustancias son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, por ejemplo complejos saleno o complejos carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. Como catalizadores de blanqueo pueden utilizarse también complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípode que contienen N así como los complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru.

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

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

60 Son preferidos según la invención los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos caracterizado porque el catalizador de blanqueo c) es un complejo de manganeso elegido entre el grupo de los complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) o con 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me₄-TACN).

ES 2 442 942 T3

5 Los complejos de metales de transición recién mencionados, que intensifican el blanqueo, en especial los que tienen átomos centrales de Mn o de Co, se emplean en las cantidades habituales, con preferencia en una cantidad del 0,01 al 2 % en peso, con preferencia del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y con preferencia especial del 0,01 % en peso al 0,30 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene el catalizador de blanqueo. Pero en casos especiales puede emplearse incluso más cantidad de catalizador de blanqueo.

10 Los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos de la invención se caracterizan porque la cantidad del catalizador de blanqueo c) se sitúa entre el 0,001 y el 3,0 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 2,0 % en peso y en especial entre el 0,01 y el 1,0 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente o producto de limpieza.

15 En las tablas que siguen se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos.

componente	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
blanqueante oxigenado	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
componente	formulación 5 [% en peso]	formulación 6 [% en peso]	formulación 7 [% en peso]	formulación 8 [% en peso]
percarbonato sódico	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
componente	formulación 9 [% en peso]	formulación 10 [% en peso]	formulación 11 [% en peso]	formulación 12 [% en peso]
percarbonato sódico	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
TAED	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
componente	formulación 13 [% en peso]	formulación 14 [% en peso]	formulación 15 [% en peso]	formulación 16 [% en peso]
percarbonato sódico	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
TAED	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
complejo de Mn-Me3-TACN	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0

20 Tal como se ha mencionado en la introducción, los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos de la invención se caracterizan porque el blanqueante a) está presente junto con uno de los componentes b) o c) en una fase del detergente o producto de limpieza.

Una primera forma preferida de ejecución de los detergentes o productos de limpieza de la invención se caracteriza porque el blanqueante a) está presente junto con el activador de blanqueo b) en una fase del detergente o producto de limpieza.

25 En las tablas que siguen se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos.

componente [fase]	formulación 17 [% en peso]	formulación 18 [% en peso]	formulación 19 [% en peso]	formulación 20 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]*	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [2]**	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
*[1] = fase 1 (en esta y en las tablas siguientes)				
**[2] = fase 2 (en esta y en las tablas siguientes)				

ES 2 442 942 T3

(En el supuesto de que en las tablas siguientes no se indique otra cosa, las partes en peso indicadas indican las cantidades totales de los componentes presentes en el detergente o producto de limpieza bifásico o multifásico.)

componente [fase]	formulación 21 [% en peso]	formulación 22 [% en peso]	formulación 23 [% en peso]	formulación 24 [% en peso]
percarbonato sódico [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [2]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
componente [fase]	formulación 25 [% en peso]	formulación 26 [% en peso]	formulación 27 [% en peso]	formulación 28 [% en peso]
percarbonato sódico [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
TAED [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [2]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
componente [fase]	formulación 29 [% en peso]	formulación 30 [% en peso]	formulación 31 [% en peso]	formulación 32 [% en peso]
percarbonato sódico [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
TAED [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
complejo de Mn-Me3-TACN [2]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0

- 5 Una segunda forma preferida de ejecución de los detergentes o productos de limpieza de la invención se caracteriza porque el blanqueante a) está presente junto con el catalizador de blanqueo c) en una fase del detergente o producto de limpieza.

- 10 En las tablas que siguen se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos.

componente [fase]	formulación 33 [% en peso]	formulación 34 [% en peso]	formulación 35 [% en peso]	formulación 36 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
componente [fase]	formulación 37 [% en peso]	formulación 38 [% en peso]	formulación 39 [% en peso]	formulación 40 [% en peso]
percarbonato sódico [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
componente [fase]	formulación 41 [% en peso]	formulación 42 [% en peso]	formulación 43 [% en peso]	formulación 44 [% en peso]
percarbonato sódico [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
TAED [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
componente [fase]	formulación 45 [% en peso]	formulación 46 [% en peso]	formulación 47 [% en peso]	formulación 48 [% en peso]
percarbonato sódico [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
TAED [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
complejo de Mn-Me3-TACN [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0

- 15 Aparte de los ingredientes mencionados anteriormente, los productos de la invención pueden contener otras sustancias detergentes o limpiadoras, elegidas con preferencia entre el grupo de las sustancias soporte (builder), tensioactivos, polímeros, enzimas, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de corrosión, desintegrantes, fragancias y perfumes. Estos ingredientes preferidos se describen seguidamente con más detalle.

Pertencen a las sustancias soporte (builder) en especial las zeolitas, silicatos, carbonatos y sustancias soporte adicionales orgánicas (cobuilder) y (si no hay objeciones ecológicas que lo impidan) también los fosfatos.

- 5 Se emplean con preferencia los silicatos laminares cristalinos de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, con preferencia de 1,9 a 4, pero los valores especialmente preferidos de x son 2, 3 ó 4 e "y" es un número de 0 a 33, con preferencia de 0 a 20.

10 Los detergentes o productos de limpieza contienen con preferencia una cantidad de silicato laminar cristalino de la fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ comprendida entre el 0,1 y el 20 % en peso, sobre todo entre el 0,2 y el 15 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 10 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total de estos productos.

15 Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos que tienen una proporción $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que con preferencia se disuelven con retraso y tienen propiedades secundarias de lavado.

Los detergentes o productos de limpieza preferidos no contienen silicatos de aluminio insolubles en agua como son las zeolitas naturales o sintéticas que se emplean para descalcificar el agua.

20 En el contexto de la presente invención es preferido que este o estos silicatos, con preferencia silicatos alcalinos, con preferencia especial disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, estén presentes en los detergentes o productos de limpieza en cantidades del 3 al 60 % en peso, con preferencia del 8 al 50 % en peso y en especial del 20 al 40 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza.

25 Obviamente es también posible la utilización de los fosfatos ya conocidos en general como sustancias soporte (builder), en el supuesto de que tal utilización no tenga que evitarse por razones de tipo ecológico. Entre el gran número de fosfatos que son productos comerciales, los más importantes para la industria de los detergentes y productos de limpieza son los fosfatos de metales alcalinos, con preferencia especial el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico).

30 Si en el contexto de la presente solicitud se emplean fosfatos como sustancias activas detergentes o limpiadoras en los detergentes o productos de limpieza, entonces los productos preferidos contendrán este o estos fosfatos, con preferencia especial el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico), en cantidades del 5 al 80 % en peso, con preferencia del 15 al 75 % en peso y en especial del 20 al 70 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza.

35 Como componente preferido adicional, los detergentes o productos de limpieza de la invención contienen por lo menos un polímero provisto de grupos ácido que actúa como descalcificador. El polímero provisto de grupos ácido contiene por lo menos un monómero provisto de grupos ácidos y eventualmente otro u otros monómeros no iónicos, con preferencia hidrófobos.

40 La cantidad de este o de estos polímeros dentro del peso total del producto para máquinas lavavajillas se sitúa con preferencia entre el 0,1 y el 30 % en peso, sobre todo entre el 0,5 y el 25 % en peso y en especial entre el 1,0 y el 20 % en peso.

45 Son preferidos según la invención los detergentes o productos de limpieza que contienen del 0,1 al 30 % en peso, con preferencia del 0,5 al 25 % en peso y en especial del 1,0 al 20 % en peso de copolímero o copolímeros, porcentajes referidos al peso total de los productos, dichos copolímeros contienen:

- 50 i) por lo menos un monómero provisto de grupos ácidos
ii) eventualmente otro u otros monómeros no iónicos, con preferencia monómeros hidrófobos.

55 En lo referente a la mejora de la potencia blanqueante han demostrado ser especialmente eficaces aquellos copolímeros, cuyo monómero provisto de grupos ácidos i) posee un grupo ácido carboxílico y/o un grupo ácido sulfónico.

60 Como ácidos carboxílicos insaturados i) se utilizan en estos copolímeros c) especiales con preferencia especial los ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-\text{CH}_3$, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno recién definidos sustituidos por $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ o $-\text{COOH}$ o significan $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}^4$, en el que R^4 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono.

65 Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotonico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico,

ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilnomalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas.

5 En una forma preferida de ejecución, aparte de por lo menos un monómero provisto de grupos ácido carboxílico, los copolímeros contienen también por lo menos un monómero iónico adicional.

Un primer grupo de detergentes o productos de limpieza preferidos se caracteriza, pues, porque contiene copolímero o copolímeros formados por:

- 10 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
ii) eventualmente otro u otros monómeros no iónicos, con preferencia hidrófobos.

Un segundo grupo de detergentes o productos de limpieza preferidos se caracteriza, pues, porque contiene copolímero o copolímeros formados por:

- 15 i) monómeros del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados,
ii) eventualmente otro u otros monómeros no iónicos, con preferencia hidrófobos.

20 Estos polímeros provistos de grupos ácido sulfónico, que se emplean con preferencia, contienen como monómero i) con preferencia monómeros que llevan grupos ácido sulfónico de la fórmula: $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquilo saturado, mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoil sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ significa un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, y X significa un grupo
25 espaciador opcionalmente presente, elegido entre -(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



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

40 Los monómeros especialmente preferidos que contienen grupos ácido sulfónico son el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, el ácido aliilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido metaliloxibencenosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 3-sulfopropilo, la sulfometilacrilamida, la sulfometilmetacrilamida y las sales solubles en agua de dichos ácidos.

45 Los grupos ácido sulfónico de los polímeros pueden estar presentes en forma total o parcialmente neutralizada, es decir que el átomo de hidrógeno ácido de algunos o de todos los grupos ácido sulfónico se ha sustituido por iones metálicos, con preferencia por iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio.

50 Es preferida según la invención la utilización de copolímeros que contengan grupos ácido sulfónico parcial o totalmente neutralizados.

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

60 El peso molecular de los sulfo-copolímeros empleados con preferencia según la invención puede variarse para ajustar las propiedades de los polímeros a la finalidad de uso deseada. Los detergentes o productos de limpieza preferidos para máquinas lavavajillas se caracterizan porque los copolímeros presentan pesos moleculares de 2000 a 200.000 g mol⁻¹, con preferencia de 4000 a 25.000 g mol⁻¹ y en especial de 5000 a 15.000 g mol⁻¹.

65 En una primera forma de ejecución, aparte de por lo menos un monómero provisto de grupos ácido sulfónico, los copolímeros contienen también por lo menos un monómero iónico adicional.

ES 2 442 942 T3

Como monómero(s) no iónico(s), con preferencia hidrófobo(s), adicionales, los polímeros provistos de grupos ácido contienen con preferencia monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre $-CH_2-$, $-C(O)O-$ y $-C(O)-NH-$, y R^4 significa un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono.

Los restos hidrocarburo insaturado especialmente preferidos son el buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexino, 1-octeno, α -olefinas de 10 átomos de carbono o más, por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefinas C_{22} , 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencil-estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, metacrilato de metilo, N-(metil)acrilamida, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, N-(2-etilhexil)acrilamida, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, N-(octil)-acrilamida, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, N-(lauril)acrilamida, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, N-(estearil)acrilamida, acrilato de behenilo, metacrilato de behenilo y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

En las tablas que siguen se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos, que contienen polímeros; las formulaciones 69-97 sirven de ejemplos comparativos.

componente [fase]	formulación 65 [% en peso]	formulación 66 [% en peso]	formulación 67 [% en peso]	formulación 68 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [2]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
polímero provisto de grupos ácido*	0,1 - 30	0,5 - 25	1 - 20	1 - 20
componente [fase]	formulación 69 [% en peso]	formulación 70 [% en peso]	formulación 71 [% en peso]	formulación 72 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
polímero provisto de grupos ácido*	0,1 - 30	0,5 - 25	1 - 20	1 - 20
componente [fase]	formulación 73 [% en peso]	formulación 74 [% en peso]	formulación 75 [% en peso]	formulación 76 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
polímero provisto de grupos ácido*	0,1 - 30	0,5 - 25	1 - 20	1 - 20

* Polímero(s), formados por:

- i) por lo menos un monómero provisto de grupos ácido
- ii) eventualmente otro(s) monómero(s) no iónico(s), con preferencia hidrófobo(s) como componentes de la fase [1] y/o [2] y/o de una u varias fases adicionales.

Otras sustancias soportes son los vehículos alcalinos. Se consideran vehículos alcalinos por ejemplo los hidróxidos de metales alcalinos, los carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, sesquicarbonatos de metales alcalinos, silicatos alcalinos ya mencionados, metasilicatos alcalinos y las mezclas de tales compuestos, utilizándose con preferencia en el sentido de esta invención los carbonatos alcalinos, en especial el carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico o sesquicarbonato sódico. Es especialmente preferido un sistema de sustancias soporte (builder), que contenga una mezcla de tripilfosfato y carbonato sódico. Es también especialmente preferido un sistema de sustancias soporte (builder), que contenga una mezcla de tripilfosfato, carbonato sódico y disilicato sódico. Debido a que su compatibilidad química escasa con los demás ingredientes de los detergentes o productos de limpieza es menor, si se compara con las demás sustancias soporte (builder), los hidróxidos de metales alcalinos se utilizan con preferencia en pequeñas cantidades, con preferencia en cantidades inferiores al 10 % en peso, con ventaja inferiores al 6 % en peso, con preferencia especial inferiores al 4 % en peso y en especial inferiores al 2 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente o producto de limpieza. Son especialmente preferidos los productos, que contienen menos del 0,5 en peso, porcentaje referido a su peso total, y en especial nada en absoluto de hidróxidos de metales alcalinos.

Puede ser especialmente preferida la utilización de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia carbonato(s) alcalinos, con preferencia especial el carbonato sódico, en cantidades del 2 al 50 % en peso, con

preferencia del 5 al 40 % en peso y en especial del 7,5 al 30 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza. Pueden ser especialmente preferidos los productos, que contienen menos del 20 % en peso, con preferencia menos del 17 % en peso, con ventaja menos del 13 % en peso y en especial menos del 9 % en peso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia carbonato(s) alcalinos, con preferencia especial de carbonato sódico, porcentajes referidos al peso del detergente o producto de limpieza.

Como sustancias soporte complementarias (cobuilder) orgánicas cabe mencionar en especial los policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, los policarboxilatos poliméricos, el ácido aspártico, los poliacetales, las dextrinas, otras sustancias soporte complementarias orgánicas, así como los fosfonatos. Estos grupos de productos se describen seguidamente.

Las sustancias soporte orgánicas que pueden utilizarse son por ejemplo los ácidos policarboxílicos utilizables en forma de ácidos libres y/o en forma de sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de un grupo funcional ácido. Tales son por ejemplo el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido sacárico, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que su utilización no sea desaconsejable por motivos ecológicos, sus derivados y las mezclas de los mismos. Además de su acción de sustancia soporte, los ácidos libres poseen normalmente la propiedad de un componente acidificante y por ello sirven también para ajustar el pH del detergente o producto de limpieza a un valor bajo o moderado. Cabe mencionar en especial al ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

Como sustancias soporte son también apropiados los policarboxilatos polímeros, por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo las que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70.000 g/mol.

Los pesos moleculares indicados de los policarboxilatos polímeros son en el sentido de este documento los pesos moleculares ponderales medios M_w de la forma ácida correspondiente, que se determinan fundamentalmente por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC), empleando un detector UV. La medición se realiza frente a un patrón externo de ácido poliacrílico, que por su afinidad estructural con los polímeros analizados proporciona pesos moleculares realistas. Los datos obtenidos difieren notablemente de los pesos moleculares obtenidos cuando se emplea como patrón un ácido poliestirenosulfónico. Los pesos moleculares obtenidos frente a los ácidos poliestirenosulfónicos son por lo general mucho más elevados que los pesos moleculares que se indican en este documento.

Los polímeros idóneos son en especial los poliacrilatos, que con preferencia tienen un peso molecular de 2.000 a 20.000 g/mol. Debido a que tienen una solubilidad superior, pueden preferirse entre este grupo una vez más los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares de 2.000 a 10.000 g/mol y con preferencia especial de 3.000 a 5.000 g/mol.

Son también indicados los policarboxilatos copoliméricos, en especial los del ácido acrílico con ácido metacrílico y los del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente indicados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, referido a los ácidos libres, se sitúa en general entre 2.000 y 70.000 g/mol, con preferencia entre 20.000 y 50.000 g/mol y en especial entre 30.000 y 40.000 g/mol.

Los policarboxilatos (co)polímeros pueden utilizarse en forma pulverulenta o en forma de solución acuosa. El contenido de policarboxilatos (co)polímeros opcionales dentro de los detergentes o productos de limpieza se sitúa con preferencia entre el 0,5 y el 20 % en peso, en especial entre el 3 y el 10 % en peso.

Para mejorar su solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también como monómeros ácidos alilsulfónicos, por ejemplo el ácido aliloxibencenosulfónico o el ácido metalilsulfónico.

Son especialmente preferidos también los polímeros biodegradables formados por más de dos unidades monómeras distintas, por ejemplo aquellos que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como el alcohol vinílico o los derivados de alcohol vinílico o como monómeros contienen sales del ácido acrílico y de ácidos 2-alquilalilsulfónicos, así como derivados de azúcar.

Otros copolímeros preferidos son los que como monómeros contienen con preferencia la acroleína y ácido acrílico/sales del ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

Los polímeros eficaces como descalcificadores son por ejemplo los polímeros que llevan grupos ácido sulfónico, que se emplearán con preferencia especial. Los polímeros en cuestión ya se han descrito en párrafos anteriores como componentes de los granulados de activadores de blanqueo de la invención, por ello y con el fin de evitar repeticiones se remite ahora a la anterior descripción.

Cabe mencionar también como sustancias soporte preferidas adicionales los ácidos aminodicarboxílicos polímeros, sus sales y sus compuestos previos de síntesis. Son especialmente preferidos los ácidos poliaspárticos y sus sales.

5 Otras sustancias soporte (builder) apropiadas son los poliactetales, que se pueden obtener por reacción de dialdehídos con ácidos poliolicarboxílicos, que tengan de 5 a 7 átomos de C y por lo menos 3 grupos hidroxilo. Los poliactetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos, por ejemplo el glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído y sus mezclas y de ácidos policarboxílicos, por ejemplo el ácido gluconico y/o el ácido glucoheptónico.

10 Los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, con preferencia los disuccinatos de etilendiamina, son también sustancias soporte complementarias adecuadas (cobuilder). El N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS) se emplea con preferencia en forma de sus sales sódicas o magnésicas. En este contexto son también preferidos los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina. Las cantidades apropiadas para el uso se sitúan entre el 3 y el 15 % en peso.

15 Aparte del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, los fosfonatos quelantes abarcan una serie de distintos compuestos, por ejemplo el ácido dietilenotriaminopenta(metilenofosfónico) (DTPMP). En esta solicitud son especialmente preferidos los hidroxialcano- y los aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos tiene una importancia especial como sustancia soporte adicional (cobuilder) el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se utiliza con preferencia en forma de sal sódica, aunque la sal disódica tiene un pH neutro y la sal tetrasódica un pH básico (pH = 20 9). Como aminoalcanosulfonatos se toman en consideración con preferencia el etilendiamina-tetrametilenofosfonato (EDTMP), el dietilenotriamina-pentametileno-fosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se utilizan con preferencia en forma de sus sales sódicas que tienen pH neutro, por ejemplo la sal hexasódica del EDTMP o la sal heptasódica u octasódica del DTPMP. Como sustancias soportes del grupo de los fosfonatos se emplea con preferencia el HEDP. Los aminoalcanofosfonatos tienen además un marcado poder de fijación de metales pesados. Por consiguiente puede ser preferido, cuando los productos de la invención contienen también agentes blanqueantes, emplear aminoalcanofosfonatos, en especial el DTPMP, o mezclas de los fosfonatos mencionados.

30 Un producto para máquinas lavavajillas preferido dentro del contexto de esta solicitud contiene uno o varios fosfonatos del grupo de:

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

40 Los productos para máquinas lavavajillas contienen como fosfonatos con preferencia especial el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o el ácido dietilenotriaminopenta(metilenofosfónico) (DTPMP). Obviamente, los productos para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener dos o más fosfonatos distintos.

45 Son preferidos según la invención los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos, caracterizados porque el detergente o producto de limpieza bifásico o multifásico contiene también por lo menos un fosfonato, con preferencia ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) , que junto con el blanqueante a) estará presente en una fase del detergente o producto de limpieza.

50 La cantidad de fosfonato se sitúa con preferencia entre el 0,5 y el 14 % en peso, sobre todo entre el 1 y el 12 % en peso y en especial entre el 2 y el 8 % en peso.

55 En las tablas que siguen se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos, que contienen fosfonatos; las formulaciones 81-84 sirven de ejemplos comparativos.

componente [fase]	formulación 77 [% en peso]	formulación 78 [% en peso]	formulación 79 [% en peso]	formulación 80 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [2]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
fosfonato [1]	0,5 - 14	1 - 12	1 - 12	2 - 8
componente [fase]	formulación 81	formulación 82	formulación 83	formulación 84

ES 2 442 942 T3

	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	84 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
fosfonato [1]	0,5 - 14	1 - 12	1 - 12	2 - 8
componente [fase]	formulación 85 [% en peso]	formulación 86 [% en peso]	formulación 87 [% en peso]	formulación 88 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
fosfonato [1]	0,5 - 14	1 - 12	1 - 12	2 - 8

5 Los productos para máquinas lavavajillas de la invención contienen con preferencia especial el ácido metilglicinadiacético o una del ácido metilglicinadiacético, la cantidad del ácido metilglicinadiacético o de la sal del ácido metilglicinadiacético se situará con preferencia entre el 0,5 y el 15 % en peso, sobre todo entre el 0,5 y el 10 % en peso y en especial entre el 0,5 y el 6 % en peso.

10 Otras sustancias soporte orgánicas adicionales (co-builder) utilizables son por ejemplo los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que pueden estar presentes eventualmente incluso en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono, por lo menos un grupo hidroxilo y como máximo dos grupos ácidos.

Pueden utilizarse además como sustancias soporte (builder) todos los compuestos capaces de formar complejos con iones alcalinotérreos.

15 Pertenecen al grupo de los tensioactivos los tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros.

20 Como tensioactivos no iónicos pueden utilizarse los tensioactivos no iónicos que los expertos ya conocen. Como tensioactivos no iónicos son apropiados por ejemplo los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático primario de 8-22 átomos de C, con preferencia de 12-18 átomos de C, lineal o ramificado con metilo, en especial ramificado con metilo en posición 2, y G significa una unidad glicosa de 5-6 átomos de C, con preferencia la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,4.

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

30 Como tensioactivos no iónicos preferidos se pueden emplear los tensioactivos no iónicos de espumación débil. Los detergentes o productos de limpieza, en especial los productos de limpieza para máquinas lavavajillas, contienen con preferencia especial tensioactivos no iónicos elegidos entre el grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxilados y/o propoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia 8-18 átomos de C y en promedio 1-12 moles de óxido de etileno (EO) por cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o con preferencia ramificado con metilo en la posición 2, o bien puede estar formado por un mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, mezcla que suele obtenerse habitualmente en los restos de oxoalcoholes. Sin embargo son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes de restos lineales obtenidos a partir de alcoholes de origen natural, que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. los alcoholes grasos de coco, palma, sebo o el alcohol oleílico, y que en promedio contienen de 2 a 8 moles de EO por mol de alcohol. Pertenecen a los alcoholes etoxilados preferidos por ejemplo los alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO ó 4 EO, alcohol C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO ó 8 EO, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO ó 7 EO, o mezclas de los mismos, así como las mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedio estadísticos, que para un producto especial pueden adoptar valores enteros o fraccionarios. Los etoxilatos de alcoholes preferidos tienen una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 EO. Son ejemplos de ello los alcoholes grasos de sebo que tienen 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

50 Con preferencia especial pueden utilizarse los tensioactivos no iónicos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroxialcanoles C₆₋₂₀ o (alquil C₆₋₂₀)-fenoles o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 moles de óxido de etileno, con preferencia más de 15 moles y en especial más de 20 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol. Un tensioactivo no iónico especialmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal que tiene de

16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), con preferencia un alcohol C₁₈ y por lo menos 12 moles de óxido de etileno, con preferencia por lo menos 15 moles y en especial por lo menos 20 moles. Entre ellos son especialmente preferidos los llamados etoxilatos de distribución estrecha ("narrow range ethoxylates") (ver más arriba).

- 5 Se emplean también con preferencia especial combinaciones de uno o varios alcoholes grasos de sebo con 20 - 30 EO y espumantes de silicona.

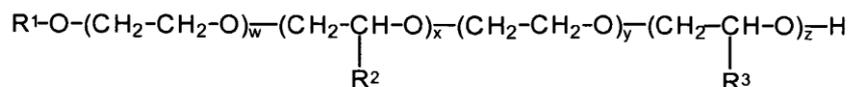
10 Son especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos, que tienen un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. El o los tensioactivos no iónicos que tienen un punto de fusión superior a 20°C, con preferencia superior a 25°C, con preferencia especial entre 25 y 60°C y en especial entre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

15 Los tensioactivos que se emplean con preferencia pertenecen al grupo de los tensioactivos no iónicos alcoxlados, en especial de los alcoholes primarios etoxilados y a las mezclas de dichos tensioactivos con tensioactivos de estructura más compleja, como son los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (PO/EO/PO)). Estos tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de la espumación.

20 Otros tensioactivos no iónicos con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente, utilizables con preferencia especial, contienen del 40 al 70% de una mezcla de polímeros de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/poli-oxipropileno, que contiene un 75 % en peso un copolímero de bloques inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y un 25 % en peso de un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por cada mol de trimetilolpropano.

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

30



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

40 Son preferidos en especial los tensioactivos no iónicos que tienen un resto alquilo C₉₋₁₅ con 1 - 4 unidades de óxido de etileno, seguidas por 1 - 4 unidades de óxido de propileno, seguidas por 1 - 4 unidades de óxido de etileno, seguidas por 1 - 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la viscosidad baja requerida y pueden utilizarse con preferencia especial según la invención.

45 Son preferidos según la invención los tensioactivos de la fórmula general R¹CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_zR², en la que R¹ y R² con independencia entre sí significan un resto alquilo o alqueno C₂₋₄₀ saturado, monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado; A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y w, x, "y" y z adoptan valores entre 0,5 y 90, pero dichos x, "y" y/o z pueden ser también el número 0.

50 Son especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula: R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R² en la que además de un resto R¹ que significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 22 átomos de carbono, también R² significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, y "x" adopta valores entre 1 y 90, con preferencia valores entre 30 y 80 y en especial valores entre 30 y 60.

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

60 Son también especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(CH₃)O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ y R² con independencia entre sí

significan un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado, de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia de su aparición se elige entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$, pero significa con preferencia $-CH_3$, y "x" e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos que tienen valores de x comprendido entre 15 y 32 y valores de "y" comprendidos entre 0,5 y 1,5.

Otros tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse con preferencia son los tensioactivos no iónicos poli(oxi-
alquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x adopta valores entre 1 y 30, k y j adoptan valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5. Si el valor de x es ≥ 2 , entonces cada resto R^3 de la anterior fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ podrá ser distinto. R^1 y R^2 son con preferencia restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los restos que tienen de 8 a 18 átomos de C. El resto R^3 puede significar con preferencia especial H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferidos de x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en especial de 6 a 15.

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

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

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

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

Si se emplean tensioactivos aniónicos como componentes de productos para máquinas lavavajillas, entonces su cantidad será con preferencia inferior al 4 % en peso, sobre todo inferior al 2 % en peso y con preferencia muy especial inferior al 1 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto. Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas que no contienen tensioactivos aniónicos.

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

En los productos para máquinas lavavajillas, la cantidad de los tensioactivos catiónicos y/o anfóteros será con preferencia inferior al 6 % en peso, sobre todo inferior al 4 % en peso, con preferencia muy especial inferior al 2 % en peso y en especial inferior al 1 % en peso. Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas que no contienen tensioactivos catiónicos ni anfóteros.

En las tablas que siguen se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos, que contienen tensioactivos; las formulaciones 93-96 sirven de ejemplos comparativos.

componente [fase]	formulación 89 [% en peso]	formulación 90 [% en peso]	formulación 91 [% en peso]	formulación 92 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [2]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
tensioactivo no iónico*	0,1 - 15	0,2 - 10	0,5 - 8	1 - 6
componente [fase]	formulación 83 [% en peso]	formulación 94 [% en peso]	formulación 95 [% en peso]	formulación 96 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
tensioactivo no iónico*	0,1 - 15	0,2 - 10	0,5 - 8	1 - 6
componente [fase]	formulación 97 [% en peso]	formulación 98 [% en peso]	formulación 99 [% en peso]	formulación 100 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
tensioactivo no iónico*	0,1 - 15	0,2 - 10	0,5 - 8	1 - 6

* como componente de la fase [1] y/o de la fase [2] y/o de una u varias fases adicionales

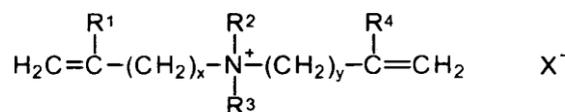
Se cuentan en el grupo de los polímeros en especial los polímeros activos detergentes o limpiadores, por ejemplo los polímeros descalcificadores. En los detergentes o productos de limpieza pueden utilizarse en general polímeros no iónicos y además polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

5 Son "polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención los polímeros que llevan una carga positiva en la molécula. Esta carga puede realizarse por ejemplo con los grupos (alquil)amonio existente en la cadena del polímero o con otros grupos cargados positivamente. Los polímeros catiónicos especialmente preferidos se derivan de grupos de derivados de celulosa cuaternizados, de polisiloxanos con grupos cuaternarios, de derivados de goma guar catiónicos, de sales de dimetildialilamonio polímeras, de sus copolímeros con ésteres y amidas de ácidos acrílico y metacrílico, de copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de dialquilaminoacrilatos y metacrílicos, de copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metoimidazolinio, de alcoholes polivinílicos cuaternizados o de los polímeros que tienen las denominaciones INCI de Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

15 Son "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención los que además de presentar un grupo cargado positivamente en su cadena tienen también grupos o unidades de monómeros cargados negativamente. Estos grupos pueden ser, por ejemplo, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

20 Los detergentes o productos de limpieza preferidos, sobre todo los detergentes para máquinas lavavajillas, se caracterizan porque contienen un polímero a), que presenta unidades estructurales de la fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en la que cada resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 se elige con independencia de los demás entre hidrógeno, grupos hidroxil derivatizados, grupos alquilo C_{1-30} lineales o ramificados, grupos arilo, grupos alquilo C_{1-30} lineales o ramificados sustituidos por arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos con heteroátomos que tienen por lo menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino con carga positiva en el intervalo parcial de pH de 2 a 11, o las sales de los mismos, con la condición de que por lo menos uno de los resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 tenga un grupo orgánico provisto de heteroátomo con por lo menos una carga positiva sin que el nitrógeno esté cargado, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino con una carga positiva.

30 En el contexto de la presente solicitud, los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen como unidad monomérica un compuesto de la fórmula general:

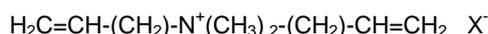


35 en la que R^1 y R^4 con independencia entre sí significan H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono; R^2 y R^3 con independencia entre sí significan un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, dichos

restos alquilo pueden ser lineales o ramificados y tener de 1 a 6 átomos de carbono, siendo preferido el grupo metilo; "x" e "y" con independencia entre sí significan números enteros entre 1 y 3. X⁻ representa un contraión, con preferencia un contraión elegido entre el grupo formado por el cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato, metosulfato, laurilsulfato, dodecibencenosulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas.

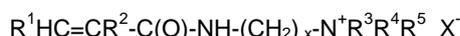
Los restos R¹ y R⁴ preferidos de la fórmula anterior se eligen entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH.

Son especialmente preferidos los polímeros que contienen una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R¹ y R⁴ significan H, R² y R³ significan metilo y "x" e "y" son en cada caso el número 1. La unidad monomérica en cuestión de la fórmula



en el caso de que X⁻ = cloruro se denomina también DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

Otros polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen una unidad monomérica de la fórmula general:



en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ con independencia entre sí significan un resto alquilo o hidroxialquilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 6 átomos de carbono, con preferencia un resto alquilo lineal o ramificado elegido entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH y x significa un número entero entre 1 y 6.

En el marco de la presente solicitud son especialmente preferidos los polímeros que poseen una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R¹ significa H y R², R³, R⁴ y R⁵ significan metilo y x significa el número 3. Las correspondientes unidades monoméricas de la fórmula



en el caso de que X⁻ = cloruro se denomina MAPTAC (cloruro de metilacrilamidopropiltrimetilamonio).

Según la invención se emplean con preferencia los polímeros, que como unidades monoméricas contienen sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

Los polímeros anfóteros mencionados previamente no solo poseen grupos catiónicos, sino también grupos aniónicos o unidades monoméricas. Tales unidades monoméricas aniónicas proceden por ejemplo del grupo de los carboxilatos saturados o insaturados, lineales o ramificados, de los fosfonatos saturados o insaturados, lineales o ramificados, de los sulfatos saturados o insaturados, lineales o ramificados o de los sulfonatos saturados o insaturados, lineales o ramificados. Las unidades monoméricas preferidas son el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el ácido (dimetil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, por ejemplo el ácido aliloxibencenosulfónico y el ácido metalilsulfónico o los ácidos alilfosfónicos.

Los polímeros anfóteros que pueden utilizarse con preferencia proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido metacrílico/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/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, de ácidos carboxílicos insaturados derivatizados con cationes y eventualmente de otros monómeros iónicos y no iónicos.

Los polímeros bipolares (zwitteriónicos) que pueden utilizarse con preferencia proceden del grupo de los copolímeros del cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico y de sus sales alcalinas y amónicas, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico y sus sales alcalinas y amónicas y de los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.

Son también preferidos los polímeros anfóteros que, además de uno o varios monómeros aniónicos, contienen como monómeros catiónicos el cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio y el cloruro de dimetil(dialil)-amonio.

Los polímeros anfóteros especialmente preferidos proceden del grupo de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros del cloruro de metacril-amidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácidos alquil(met)acrílicos y sus sales alcalinas y amónicas.

Son especialmente preferidos los polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros del cloruro 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 del cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácidos alquil(met)acrílicos así como sus sales alcalinas y amónicas.

Los detergentes o productos de limpieza contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros mencionados previamente con preferencia en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 10 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del detergente o producto de limpieza. Pero en el contexto de la presente solicitud son preferidos aquellos detergentes o productos de limpieza, cuya cantidad de polímeros catiónicos y/o anfóteros se sitúa entre el 0,01 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 6 % en peso, sobre todo entre el 0,01 y el 4 % en peso, con preferencia especial entre el 0,01 y el 2 % en peso y en especial entre el 0,01 y el 1 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto para máquinas lavavajillas.

Para intensificar la acción detergente o limpiadora de los detergentes o productos de limpieza pueden utilizarse enzimas. Pertenecen a ellas en especial las proteasas, las amilasas, las lipasas, las hemicelulasas, las celulasas, las perhidrolasas o las oxidoreductasas así como sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para el uso en detergentes y productos de limpieza, que por lo tanto se utilizan con preferencia. Los productos de la invención contienen las enzimas con preferencia en cantidades totales comprendidas entre 1×10^{-6} y el 5 por ciento en peso, referido a la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse por métodos ya conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o por el procedimiento del biuret.

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

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

Se emplean con preferencia una o varias enzimas y/o formulaciones enzimáticas, sobre todo las formulaciones sólidas de proteasas y/o de amilasas, en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, con preferencia del 0,2 al 4,5 % en peso y en especial del 0,4 al 4 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene las enzimas.

En las tablas que siguen se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos, que contienen enzimas; las formulaciones 105-108 sirven de ejemplos comparativos.

componente [fase]	formulación 101 [% en peso]	formulación 102 [% en peso]	formulación 103 [% en peso]	formulación 104 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [2]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
formulación enzimática [2]	0,1 - 12	0,2 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8
componente [fase]	formulación 105 [% en peso]	formulación 106 [% en peso]	formulación 107 [% en peso]	formulación 108 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
formulación enzimática [2]	0,1 - 12	0,2 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8

componente [fase]	formulación 109 [% en peso]	formulación 110 [% en peso]	formulación 111 [% en peso]	formulación 112 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
formulación enzimática [2]	0,1 - 12	0,2 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8

Los inhibidores de la corrosión del vidrio impiden la aparición de turbideces, estrías (ráfagas) y rayados, pero también el irisado de la superficie de los vidrios que se limpian mecánicamente. Los inhibidores preferidos de la corrosión del vidrio proceden del grupo de las sales de magnesio y/o de cinc y/o de los complejos de magnesio y/o de cinc.

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

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

En el contexto de la presente invención, el contenido de sal de cinc dentro de los productos de limpieza se sitúa con preferencia entre el 0,1 y el 5 % en peso, sobre todo entre el 0,2 y el 4 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 3 % en peso, o bien el contenido de cinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) entre el 0,01 y el 1 % en peso, con preferencia entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en especial entre el 0,04 y el 0,2 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del producto que contiene al inhibidor de corrosión del vidrio.

Los inhibidores de corrosión sirven para proteger la vajilla o incluso la máquina lavadora, teniendo una importancia especial para el sector de las máquinas lavavajillas los productos de protección de la plata. Pueden utilizarse todos los compuestos ya conocidos por el estado de la técnica. En general pueden utilizarse agentes de protección de la plata elegidos sobre todo entre el grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales y complejos de metales de transición. Se emplearán con preferencia especial el benzotriazol y/o los alquilaminotriazoles.

Además, en las formulaciones de los productos de limpieza se incluyen a menudo agentes que contienen cloro activo, que evitan notablemente la corrosión de la superficie de la plata. En los productos de limpieza sin cloro se emplean en especial compuestos redox activos orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno, por ejemplo los fenoles di- o trivalentes, p.ej. la hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floglucina, pirogalol o los derivados de estos grupos de compuestos. A menudo se emplean también compuestos inorgánicos de tipo sal o de tipo complejo, por ejemplo las sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Son preferidas en este contexto las sales de metales de transición, elegidas entre el grupo de las sales y/o los complejos de manganeso y/o cobalto, con preferencia especial los complejos de cobalto y amonio, los complejos de (acetato de) cobalto, los complejos de cobalto-carbonilo, los cloruros de cobalto o del manganeso y el sulfato de manganeso. Pueden utilizarse igualmente los compuestos de cinc para evitar la corrosión de los objetos de la vajilla.

Las sales y/o complejos metálicos mencionados estarán presentes en los productos de limpieza con preferencia en una cantidad del 0,05 al 6 % en peso, sobre todo del 0,2 al 2,5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.

Son preferidos según la invención los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos, caracterizados porque contienen además un agente protector de la plata, que junto con el blanqueante a) está presente en una fase del detergente o producto de limpieza.

En las tablas que siguen se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos preferidos, que contienen agentes protectores de la plata; las formulaciones 117-120 sirven de ejemplos comparativos.

ES 2 442 942 T3

componente [fase]	formulación 113 [% en peso]	formulación 114 [% en peso]	formulación 115 [% en peso]	formulación 116 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [2]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
agente protector de la plata [1]	0,05 - 6	0,05 - 6	0,2 - 2,5	0,2 - 2,5
componente [fase]	formulación 117 [% en peso]	formulación 118 [% en peso]	formulación 119 [% en peso]	formulación 120 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
agente protector de la plata [1]	0,05 - 6	0,05 - 6	0,2 - 2,5	0,2 - 2,5
componente [fase]	formulación 121 [% en peso]	formulación 122 [% en peso]	formulación 123 [% en peso]	formulación 124 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
agente protector de la plata [1]	0,05 - 6	0,05 - 6	0,2 - 2,5	0,2 - 2,5

Pueden emplearse como esencias de perfume o fragancias por ejemplo distintos compuestos aromáticos, p.ej. los productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol o hidrocarburo. Sin embargo se emplean con preferencia mezclas de diferentes fragancias, que en su conjunto generan una nota aromática atractiva. Tales esencias de perfume (aceites esenciales) pueden contener también obviamente mezclas de fragancias naturales, que pueden extraerse de fuentes vegetales, p.ej. esencia de pino, limón, jazmín, pachulí, rosa o ilang-ilang.

Los colorantes preferidos, cuya elección no plantea ninguna dificultad a los expertos, poseen una gran estabilidad al almacenaje e inercia frente a los demás ingredientes de los productos y una gran estabilidad a la luz así como una sustantividad no acusada con respecto a los sustratos que se pretenden tratar con los productos que contienen colorantes, por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica o vajilla de plástico, para no teñir tales sustratos.

Para facilitar la descomposición de los artículos moldeados prefabricados es posible incorporar a estos productos los llamados auxiliares de desintegración, también llamados "explosivos" de tabletas, con el fin de acortar los tiempos de desintegración. Se entiende por explosivos de tabletas o acelerantes de descomposición aquellos auxiliares que producen la descomposición rápida de las tabletas en el agua o en jugo gástrico y la liberación de los fármacos en forma abundante.

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

Los auxiliares de desintegración pueden utilizarse con preferencia en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene el auxiliar de desintegración.

Los auxiliares de desintegración preferidos, sobre todo los auxiliares de desintegración de base celulosa, en especial en forma granulada, coganulada o compactada, están presentes en los productos que contienen auxiliares de desintegración en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso, porcentajes referidos en cada al producto que contiene el auxiliar de desintegración.

Según la invención pueden utilizarse también con preferencia sistemas efervescentes que generan gases como auxiliares desintegrantes de tabletas. El sistema efervescente generador de gases puede estar formado por una sola sustancia, que libere un gas cuando entra en contacto con el agua. En estas condiciones cabe mencionar en especial al peróxido magnésico, que en contacto con el agua libera oxígeno. Pero el sistema efervescente que libera un gas suele estar formados a su vez por lo menos por dos componentes, que reaccionan entre sí formando un gas. Cabe pensar o llevar a la práctica un gran número de sistemas que liberen por ejemplo nitrógeno, oxígeno o

hidrógeno, pero el sistema efervescente empleado para el detergente o producto de limpieza deberá elegirse en base no solo a criterios económicos, sino también ecológicos. Los sistemas efervescentes preferidos están formados por un carbonato alcalino y/o hidrogenocarbonato alcalino y un agente acidificante, que es apropiado para liberar dióxido de carbono a partir de las sales alcalinas que se hallan en solución acuosa.

5 Como agentes acidulantes, que pueden liberar dióxido de carbono a partir de sales alcalinas en solución acuosa, pueden utilizarse por ejemplo el ácido bórico y los hidrogenosulfatos de metales alcalinos, dihidrogenofosfato de metales alcalinos y otras sales inorgánicas. De todos modos se emplean con preferencia los agentes acidificantes orgánicos, siendo el ácido cítrico un acidificante especialmente preferido. Pueden utilizarse también en especial
10 ácidos orgánicos di-, tri- y oligocarboxílicos y sus mezclas.

Los detergentes o productos de limpieza de la invención se suministran en formas de presentación bifásicas o multifásicas, con preferencia en formas de presentación bifásicas, trifásicas o tetrafásicas.

15 Las formas de suministro propiamente dichas están confeccionadas con preferencia en forma de una unidad de dosificación. El término "unidad de dosificación de detergente o producto de limpieza" indica en la presente solicitud en especial aquellas formas de suministro, que contienen cantidades suficientes de sustancias activas detergente y limpiadoras para poder realizar las distintas operaciones de lavado. Semejantes formas de suministro tienen por
20 ejemplo con preferencia un peso de 8 a 35 g, sobre todo de 10 a 30 g y en especial de 12 a 25 g. El volumen del artículo moldeado se sitúa habitualmente en un intervalo comprendido entre 5 y 40 ml, con preferencia entre 8 y 30 ml y en especial entre 12 y 20 ml.

Las unidades de dosificación especialmente preferidas de detergentes o productos de limpieza tienen un tamaño geométrico por ejemplo de 5 cm x 3 cm x 3 cm, con preferencia de 4,5 cm x 2,5 cm x 2,5 cm, con preferencia
25 especial de 4 cm x 2 cm x 2 cm.

En el marco de esta solicitud se denomina "fase" de estas unidades de dosificación de detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos las zonas visibles a simple vista (macroscópicamente) de estas unidades de dosificación. En el caso de las unidades de dosificación tableteadas de detergentes o productos de limpieza, estas
30 zonas son por ejemplo capas o núcleos. En el caso de unidades de dosificación en forma de artículos moldeados por inyección o de bolsas de tipo láminas, se denominan "fases" las formulaciones detergentes o limpiadoras que se alojan por separado entre sí en las diferentes cámaras receptoras de estas unidades de dosificación.

Los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos de la invención pueden tener fases sólidas o
35 líquidas o combinaciones de fases sólidas y líquidas.

Las unidades de dosificación recién descritas de los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos son, tal como se ha descrito previamente, tabletas de dos o más capas o artículos moldeados por inyección que presentan dos o más cámaras receptoras separadas entre sí.
40

En una forma especialmente preferida de ejecución, los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos de la invención se suministran en forma de tabletas bifásicas o multifásicas, con preferencia en forma de tabletas monocapa o multicapa.

45 Las distintas fases de las tabletas bifásicas o multifásicas o de las tabletas de núcleo se disponen con preferencia en capas. La cantidad de la fase menor se sitúa con preferencia por lo menos 5 % en peso, con preferencia por lo menos en el 10 % en peso y en especial por lo menos en el 20 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la tableta. La cantidad de la fase mayor de una tableta bifásica se sitúa con preferencia como máximo en el 90 % en peso, sobre todo como máximo en el 80 % en peso y en especial entre el 55 y el 70 % en peso. En el caso de las
50 tabletas trifásicas, la cantidad de la fase mayor de la tableta se situará con preferencia como máximo en el 80 % en peso, sobre todo como máximo en el 70 % en peso y en especial entre el 35 y el 60 % en peso.

La fabricación de tabletas para máquinas lavavajillas se realiza con preferencia por métodos que los expertos ya conocen, por ejemplo por prensado de mezclas previas divididas en partículas. Para ello es preferido según la
55 invención que la mezcla previa dividida en partículas tenga un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,4 y 3,0 mm, con preferencia entre 0,6 y 2,5 mm y en especial entre 0,8 y 2,0 mm.

Los procedimientos preferidos en el contexto de la presente invención se caracterizan porque el prensado se realiza con presiones comprendidas entre 0,01 y 50 kNcm⁻², con preferencia entre 0,1 y 40 kNcm⁻² y en especial entre 1 y
60 25 kNcm⁻².

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

Se describe, pues, además un procedimiento para la fabricación de una tableta bifásica o multifásica de detergente o producto de limpieza, caracterizado porque se prepara una mezcla previa dividida en partículas, formada por:

- 5 a) un blanqueante oxigenado
 - b) un activador de blanqueo
 - c) un catalizador de blanqueo elegido entre el grupo de las sales y complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo y
- se prensa de tal manera que se genere una tableta en la que el blanqueante a) junto con uno de los componentes b) o c) esté presente en una fase del detergente o producto de limpieza y el segundo componente b) o c) esté presente separado, en una fase aparte.

En las tablas que siguen se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de tabletas bifásicas o multifásicas preferidas de detergentes o productos de limpieza; las formulaciones 125-128 sirven de ejemplos comparativos.

componente [fase]	formulación 125 [% en peso]	formulación 126 [% en peso]	formulación 127 [% en peso]	formulación 128 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
sustancia soporte (builder)*	1 - 60	2 - 50	5 - 50	10 - 50
polímero provisto de grupos ácido*	0,1 - 30	0,5 - 25	1 - 20	1 - 20
tensioactivo no iónico*	0,1 - 15	0,2 - 10	0,5 - 8	1 - 6
formulación enzimática [2]	0,1 - 12	0,2 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8
componente [fase]	formulación 129 [% en peso]	formulación 130 [% en peso]	formulación 131 [% en peso]	formulación 132 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [1]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [2]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
sustancia soporte (builder)*	1 - 60	2 - 50	5 - 50	10 - 50
polímero provisto de grupos ácido*	0,1 - 30	0,5 - 25	1 - 20	1 - 20
tensioactivo no iónico*	0,1 - 15	0,2 - 10	0,5 - 8	1 - 6
formulación enzimática [2]	0,1 - 12	0,2 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8
componente [fase]	formulación 133 [% en peso]	formulación 134 [% en peso]	formulación 135 [% en peso]	formulación 136 [% en peso]
blanqueante oxigenado [1]	2 - 30	4 - 20	4 - 20	6 - 15
activador de blanqueo [2]	0,1 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8	1 - 6
catalizador de blanqueo [1]	0,001 - 3	0,001 - 3	0,01 - 2	0,01 - 1,0
sustancia soporte (builder)*	1 - 60	2 - 50	5 - 50	10 - 50
polímero provisto de grupos ácido*	0,1 - 30	0,5 - 25	1 - 20	1 - 20
tensioactivo no iónico*	0,1 - 15	0,2 - 10	0,5 - 8	1 - 6
formulación enzimática [2]	0,1 - 12	0,2 - 10	0,5 - 8	0,5 - 8
* como componente de la fase [1] y/o de la fase [2] y/o de una u varias fases adicionales				

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

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

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

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

- a) un blanqueante
- b) un activador de blanqueo
- c) un catalizador de blanqueo elegido entre el grupo de las sales y complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo y

se prensa de tal manera que se genere una tableta de tipo artesa en la que el blanqueante a) junto con uno de los componentes b) o c) esté presente en una fase del detergente o producto de limpieza.

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

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

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

En otra forma preferida de ejecución, los detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos de la invención se presentan en forma de unidades de dosificación moldeadas por inyección, con dos o más cámaras receptoras separadas entre sí.

Se denomina moldeo por inyección al moldeo de una masa, que se reblandece plásticamente (se funde) mientras avanza empujada por un husillo giratorio en el interior de un cilindro calentado y con la presión aplicada con el mismo husillo se introduce en la cavidad hueca de un molde cerrado previamente. Este procedimiento se aplica principalmente a materiales no reticulables, que solidifican en el interior del molde por enfriamiento. La inyección es un procedimiento moderno muy económico para la fabricación de artículos moldeados sin arranque de virutas y se apropiado en especial para la fabricación automatizada de artículos en serie. En la producción práctica se calientan las masas termoplásticas de moldeo (polvos, gránulos, cubos, pastas, etc.) hasta convertirlas en líquidas (hasta 180°C) y se inyectan con una presión elevada (hasta 140 MPa) en moldes huecos cerrados, de dos piezas, es decir, formados por una parte hembra (antes matriz) y un macho (antes macho), enfriados con preferencia con agua, en cuyo interior las piezas moldeadas se enfrían y solidifican. Pueden utilizarse máquinas de inyección de émbolo (pistón) y de husillo. Como masas moldeables (masas inyectables) son apropiados los polímeros solubles en agua, por ejemplo los antes citados éteres de celulosa, pectinas, polietilenglicoles, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, alginatos, gelatinas o almidones.

Es también objeto de la presente solicitud un procedimiento para lavar vajillas en una máquina lavavajillas empleando los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención, para ello los detergentes para máquinas lavavajillas se dosifican a la cavidad interior de la máquina lavavajillas con preferencia durante el transcurso del programa de lavado, antes de iniciarse el paso principal de lavado o en el curso del paso principal de lavado. La dosificación o la introducción del producto de la invención en la cavidad interior de la máquina lavavajillas puede realizarse manualmente, pero el producto se dosifica con preferencia por la cámara de dosificación a la cavidad interior de la máquina lavavajillas. En el curso del lavado no se dosifica con preferencia ningún descalcificador adicional del agua ni abrillantador adicional alguno a la cavidad interior de la máquina lavavajillas. Otro objeto de esta solicitud es un kit para una máquina lavavajillas que contiene:

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

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

10 Tal como se ha descrito en la introducción, los productos de la invención se caracterizan por un mejor poder limpiador de las suciedades blanqueables que los productos convencionales para máquinas lavavajillas. Es, pues, otro objeto de la presente solicitud la utilización de un producto para máquinas lavavajillas de la invención para mejorar la acción de blanqueo durante el lavado a máquina, en especial para eliminar las manchas de té.

Ejemplos

15 En una máquina lavavajillas (Miele G 698) se somete una vajilla sucia al lavado con agua de dureza 21°dH (grados de dureza alemanes) y una temperatura de 50°C, empleando en cada caso 21 g del detergente para máquinas lavavajillas que se indica en la siguiente tabla en forma de tabletas bifásicas. La V1 es un ejemplo comparativo.

	componente	V1 [% peso]	E1 [% peso]	E2 [% peso]	E3 [% peso]
fase [1]	percarbonato sódico	15	15	15	15
	TAED	--	3	3	--
	complejo Mn-Me ₃ -TACN	--	0,05	--	0,05
fase [2]	percarbonato sódico	--	--	--	--
	TAED	3	--	--	3
	complejo Mn-Me ₃ -TACN	0,05	--	0,05	--
fase [1] y/o [2]	tripolifosfato sódico	30	30	30	30
	carbonato sódico	12	12	12	12
	HEDP	2	2	2	2
	copolímero aniónico	20	20	20	20
	tensioactivo no iónico	5	5	5	5
	formulación de proteasa	1,5	1,5	1,5	1,5
	formulación de amilasa	1,5	1,5	1,5	1,5
	diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
limpieza de manchas de té	6,5	7,5	8,5	9	

20 La limpieza de las manchas de té conseguida con el producto para máquinas lavavajillas se evalúa con el método IKW (escala de puntuación de la limpieza de manchas de té: 10 = no queda ninguna mancha; 0 = queda mucha suciedad).

25 Los valores indicados se obtienen como valores promedio de las pruebas de lavado, que se realizan inmediatamente después de la fabricación de las tabletas para máquinas lavavajillas y después de un almacenado de 4 semanas.

REIVINDICACIONES

1. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos, que contienen:
- 5 a) un blanqueante
 b) un activador de blanqueo
 c) un catalizador de blanqueo elegido entre el grupo de las sales y de los complejos de metales de transición que tienen efecto de intensificación del blanqueo,
 dicho blanqueante a) está presente junto con por lo menos uno de los componentes b) o c) en una fase del
 10 detergente o producto de limpiezas, el detergente o producto de limpieza se presenta en forma de una tableta bifásica o multifásica o en forma de una unidad de dosificación moldeada por inyección con dos o más cámaras receptoras separadas entre sí y el blanqueante es un blanqueante oxigenado,
 caracterizados porque de los tres componentes: blanqueante oxigenado, activador de blanqueo y catalizador de
 blanqueo, el blanqueante oxigenado se halla en cada caso junto con uno de los dos componentes restantes en una
 15 primera fase y el tercer componente se halla en cada caso en una segunda fase; el blanqueante oxigenado está presente en una cantidad del 2 al 30 % en peso, el activador de blanqueo en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso y el catalizador de blanqueo en una cantidad del 0,001 al 3 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del detergente o producto de limpieza.
- 20 2. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según la reivindicación 1, caracterizado porque el blanqueante oxigenado es el percarbonato sódico, con preferencia un percarbonato sódico recubierto.
3. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la cantidad del blanqueante a) se sitúa entre el 4 y el 20 % en peso y en especial entre el 6 y
 25 el 15 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente o producto de limpieza.
4. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el activador de blanqueo b) es un activador de blanqueo del grupo de las aminas acetiladas, con preferencia la tetraacetileno diamina (TAED).
 30
5. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la cantidad del activador de blanqueo b) se sitúa entre el 0,5 y el 8 % en peso y en especial entre el 1,0 y el 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente o producto de limpieza.
- 35 6. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el catalizador de blanqueo c) es un complejo de manganeso, elegido con preferencia entre el grupo de los complejos de manganeso con el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono nonano (Me₃-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclono nonano (Me₄-TACN).
- 40 7. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la cantidad del catalizador de blanqueo c) se sitúa entre el 0,01 y el 2,0 % en peso y en especial entre el 0,01 y el 1,0 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente o producto de limpieza.
- 45 8. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el blanqueante a) está presente junto con el activador de blanqueo b) en una fase del detergente o producto de limpieza.
9. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el blanqueante a) está presente junto con el catalizador de blanqueo c) en una fase del
 50 detergente o producto de limpieza.
10. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque contienen además por lo menos un fosfonato, con preferencia el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), que está presente junto con el blanqueante a) en una fase del detergente o producto de
 55 limpieza.
11. Detergentes o productos de limpieza bifásicos o multifásicos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el detergente o producto de limpieza se presenta en forma de tableta de dos o más capas.
- 60 12. Procedimiento para el lavado de una vajilla en una máquina lavavajillas empleando el producto para máquinas lavavajillas de una de las reivindicaciones 1 - 11.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque en el curso del lavado no se dosifica a la cavidad interior de la máquina lavavajillas ningún descalcificador adicional ni abrillantador adicional.