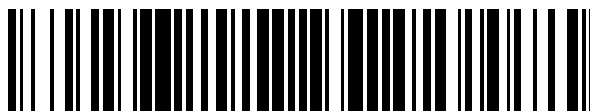


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 515**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2007 E 07847823 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2118255**

54 Título: **Productos de limpieza**

30 Prioridad:

06.02.2007 DE 102007006628

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

14.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WARKOTSCH, NADINE;
ZIPFEL, JOHANNES;
KESSLER, ARND;
NITSCH, CHRISTIAN;
DÜFFELS, ARNO y
HOLDERBAUM, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 448 515 T3

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

DESCRIPCIÓN

Productos de limpieza

- 5 En la presente solicitud se describen productos de limpieza, en especial productos de limpieza para el lavado en máquinas lavavajillas. Son objeto de esta solicitud en especial productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas.
- 10 Actualmente se suelen plantear mayores exigencias a la vajilla lavada en la máquina lavavajillas que a la vajilla lavada manualmente. Por ejemplo, después del lavado en la máquina lavavajillas deberá quedar completamente libre de restos de comida y no presentar manchas blancuzcas atribuibles a la dureza del agua o a otras sales minerales, que proceden de las botas de agua que se han secado con poco humectante o tensioactivo.
- 15 Los productos de limpieza modernos para máquinas lavavajillas cumplen estos requisitos por integración de sustancias activas limpiadoras, cuidadoras, descalcificadoras y abrillantadoras y los usuarios ya los conocen, por ejemplo como productos lavavajillas "2-en-1" o "3-en-1". Como componente fundamental no solo para el éxito de la limpieza sino también del abrillantado, los productos para máquinas lavavajillas previstos para consumidores finales domésticos contienen auxiliares de tipo sustancias soporte (builder). Por un lado, estas sustancias soporte aumentan la alcalinidad del baño de lavado, con el aumento de alcalinidad se emulsionan y se saponifican las grasas y los aceites, y por otro lado reducen la dureza del agua del baño de lavado por formación de complejos con los iones de calcio existente en el baño acuoso. Los fosfatos de metales alcalinos han demostrado ser sustancias soporte especialmente eficaces y por este motivo constituyen el componente principal de la mayor parte de productos para máquinas lavavajillas existentes en el mercado.
- 25 Por lo tanto, los fosfatos son muy apreciados en lo que respecta su efecto ventajoso como componentes de detergentes para máquinas lavavajillas, mientras que su utilización no deja de ser problemática desde el punto de vista de la protección del medio ambiente porque una parte esencial del fosfato pasa al alcantarillado doméstico, de allí llega los cursos acuáticos y desempeña un papel grave en especial las aguas estancadas (lagos, pantanos) por acumulación de fertilizantes. Como consecuencia de este fenómeno también denominado eutroficación las disposiciones legales de algunos países, p.ej. EE.UU., Canadá, Italia, Suecia, Noruega, han reducido considerablemente la utilización del trifosfato pentasódico en los detergentes textiles y en Suiza se ha prohibido completamente. Desde 1984 en Alemania los detergentes no deberán llevar más del 20 % de esta sustancia soporte.
- 35 Aparte del ácido nitrilotriacético, como sucedáneo o recambio de los fosfatos se emplean en los detergentes textiles sobre todo los silicatos de aluminio y sodio (zeolitas). Sin embargo, estas sustancias no son apropiadas para la utilización en productos de limpieza para máquinas lavavajillas, por varios motivos. Como alternativa a los fosfatos de metales alcalinos para productos de limpieza de máquinas lavavajillas se ha debatido en la bibliografía técnica sobre una serie de sustitutos, entre ellos cabe destacar en especial los citratos.
- 40 Los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que aparte de un citrato contienen además carbonatos, blanqueantes y enzimas, se han descrito por ejemplo en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692 020 B1 (Henkel KGaA).
- 45 Otra alternativa de los fosfatos de metales alcalinos, que se utiliza como sustancia soporte (builder) única o con preferencia en combinación con citratos, es el ácido metilglicinadiacético (MGDA). Los productos de limpieza para máquinas lavavajillas que contienen MGDA se han descrito por ejemplo en la patente europea EP 906 407 B1 (Reckitt Benckiser) o en la solicitud de patente europea EP 1 113 070 A2 (Reckitt Benckiser).
- 50 En EP-A-1721962 se describen productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen tensioactivos no iónicos, MGDA, percarbonato y citrato, de todos modos sin copolímeros que contengan grupos ácido sulfónico. En WO 2006/106332 se describen productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen tensioactivos no iónicos, MGDA, citrato y copolímeros que contengan grupos ácido sulfónico, de todos modos sin blanqueantes.
- 55 Potthoff, Karl y col. (SOFW Journal Seifen, Öle, Fette, Wachse, editorial: Verlag für Chemische Industrie, Augsburg, Alemania, tomo 122, nº 6, 1 de mayo de 1996, páginas 392-394 y 396) describen productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen tensioactivos no iónicos, MGDA, percarbonato y citrato, de todos modos sin copolímeros que contengan grupos ácido sulfónico.
- 60 En WO 2005/090541 se describe entre otros un producto sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contiene tensioactivos, citrato, blanqueantes y copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico, de todos modos no contiene MGDA.

En la patente US 5,308,532 se describen terpolímeros que contienen grupos aminoacrilóilo y productos de limpieza para máquinas lavavajillas, que contienen estos terpolímeros, de todos modos los productos para máquinas lavavajillas publicados no contienen MGDA.

5 En la publicación posterior de patente internacional WO 2007/052064 se describen productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen tensioactivos, citrato, blanqueantes, copolímeros que llevan grupos ácido sulfónico, y MGDA.

10 A pesar de los esfuerzos realizados hasta el presente, los fabricantes de productos de limpieza para máquinas lavavajillas no han conseguido producir productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas que sean equiparables o incluso superiores a los productos de limpieza que llevan fosfatos en lo que respecta a la potencia limpiadora y abrillantadora. Sin embargo, tal igualdad de potencia es un requisito indispensable para poder introducir con éxito en el mercado los nuevos productos de limpieza sin fosfatos, porque la mayor parte de los consumidores finales a pesar de lo mucho que se han debatido públicamente los temas de política ecológica siempre rehusarán la opción del producto ecológicamente ventajoso, si este no se halla en el mismo nivel de precio y/o prestaciones que el producto estándar del mercado.

15 Con respecto a esta situación inicial, el cometido de la presente solicitud consiste, pues, en proporcionar un producto de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que no solo en relación a su potencia limpiadora sino también en relación a sus resultados de abrillatado y a su capacidad de inhibir de depósitos o incrustaciones sea comparable o incluso superior a los productos de limpieza convencionales que llevan fosfatos.

20 Se ha constatado que los productos de limpieza para máquinas lavavajillas, que aparte de los copolímeros provistos de grupos ácido sulfónico contienen también el ácido metilglicinadiacético, despliegan una acción limpiadora y de abrillatado excelente incluso sin la adición de fosfatos de metales alcalinos.

25 Un primer objeto de la presente solicitud es, pues, un producto sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contiene una sustancia soporte (builder), blanqueantes, un tensioactivo no iónico y además

30 a) un copolímero que contiene

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) otros monómeros iónicos y/o no iónicos

35 b) ácido metilglicinadiacético, exceptuando la siguiente formulación pulverulenta que tiene un pH de 7,5:

componente	% en peso
MGDA	5,0
citrato sódico	69,8
ácido cítrico	aprox. 2,0
blanqueante PAP	7,0
amilasa (Duramyl™)	0,4
proteasa (Properase™)	1,1
copolímero de ácido poliacrílico sulfonato (Acusol™ 687, Acusol™ 588 o AlcoGuard™ 4080)	5,0
PEG 6000	2,0
PEG 1500	7,0
tensioactivo (alcohol graso C16-18 con 3EO-3PO)	0,5
BTA	0,1
perfume	0,1

40 Un primer componente característico de los productos de la invención son los copolímeros provistos de grupos ácido sulfónico a), que aparte de un monómero provisto de grupos ácido sulfónico contienen otro monómero iónico o no iónico. Los copolímeros a) pueden tener dos, tres, cuatro o más unidades monómeras distintas.

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



45 en la que de R⁵ a R⁷ con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto 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 espaciador opcionalmente presente, elegido entre -(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



en las que R^6 y R^7 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)-

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

20 En los polímeros, los grupos ácido sulfónico 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 puede haberse reemplazado por iones metálicos, con preferencia por iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. Es preferida según la invención la utilización de copolímeros que contengan grupos ácido sulfónico parcial o totalmente neutralizados.

25 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), se sitúa con preferencia en cada caso entre el 5 y el 95 % en peso de i) o de ii), con preferencia especial entre el 50 y el 90 % en peso de monómeros del grupo i) y entre el 10 y el 50 % en peso de monómeros del grupo ii), porcentajes referidos en cada caso al peso del polímero.

30 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.

35 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.

Son preferidos según la invención los productos sin fosfatos para máquinas lavavajillas que contienen una sustancia soporte (builder), blanqueante, tensioactivo no iónico, y además

40 a) un copolímero que contiene

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) otros monómeros iónicos y/o no iónicos

45 b) ácido metilglicinadiacético, exceptuando la siguiente formulación pulverulenta que tiene un pH de 7,5:

componente	% en peso
MGDA	5,0
citrato sódico	69,8
ácido cítrico	aprox. 2,0
blanqueante PAP	7,0
amilasa (Duramyl™)	0,4
proteasa (Properase™)	1,1
copolímero de ácido poliacrílico sulfonato (Acusol™ 687, Acusol™ 588 o Alcoguard™ 4080)	5,0
PEG 6000	2,0
PEG 1500	7,0
tensioactivo (alcohol graso C16-18 con 3EO-3PO)	0,5
BTA	0,1
perfume	0,1

50 Como monómeros iónicos se emplean con preferencia especial los ácidos carboxílicos insaturados. Son especialmente preferidos los ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula general $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono,

restos alquilo o alqueniilo recién definidos sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el que R⁴ significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono.

5 Son, pues, especialmente preferidos los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen una sustancia soporte (builder), blanqueante, tensioactivo no iónico, y además

a) un copolímero que contiene

- 10 i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
 ii) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R¹ a R³ con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueniilo mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueniilo recién definidos sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el
 15 que R⁴ significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;

b) ácido metilglicinadiacético, exceptuando la siguiente formulación pulverulenta que tiene un pH de 7,5:

componente	% en peso
MGDA	5,0
citrato sódico	69,8
ácido cítrico	aprox. 2,0
blanqueante PAP	7,0
amilasa (Duramyl™)	0,4
proteasa (Properase™)	1,1
copolímero de ácido poliacrílico sulfonato (Acusol™ 687, Acusol™ 588 o Alcoguard™ 4080)	5,0
PEG 6000	2,0
PEG 1500	7,0
tensioactivo (alcohol graso C16-18 con 3EO-3PO)	0,5
BTA	0,1
perfume	0,1

20 Los monómeros especialmente preferidos que contienen grupos carboxilo son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenomalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas.

25 En una segunda forma preferida de ejecución, aparte de por lo menos un monómero provisto de grupos ácido sulfónico, los copolímeros incluyen también por lo menos un monómero no iónico, con preferencia hidrófobo.

Son preferidos según la invención los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen una sustancia soporte (builder), blanqueante, tensioactivo no iónico, y además

30 a) un copolímero que contiene

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
 35 ii) otros monómeros no iónicos;

b) ácido metilglicinadiacético.

40 Como monómeros no iónicos se emplean con preferencia los monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R¹ a R³ con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono.

45 Otro objeto preferido de esta invención son, pues, los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen una sustancia soporte (builder), blanqueante, tensioactivo no iónico, y además

a) un copolímero que contiene

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
 50 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R¹ a R³ con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-

, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;

b) ácido metilglicinadiacético.

Los monómeros no iónicos especialmente preferidos son el buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexeno-1, etilciclohexeno, 1-octeno, α -olefinas de 10 ó más átomos de carbono, por ejemplo el 1-deceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y la α -olefina C22, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinil-naftaleno, 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.

Como segundo componente esencial, los productos de limpieza de la invención para máquinas lavavajillas contienen el ácido metilglicinadiacético (MGDA). El ácido metilglicinadiacético puede estar presente en los productos de la invención en forma de ácido libre, en forma parcialmente neutralizada o en forma totalmente neutralizada. En una forma de ejecución especialmente preferida, el ácido metilglicinadiacético está presente en forma de sal de metal alcalino.

Como componente esencial adicional, los productos de limpieza para máquinas lavavajillas contienen de modo preferido según la invención una o varias sustancias soporte (builder). Pertenecen a las sustancias soporte en especial los silicatos, los carbonatos y las sustancias soporte complementarias (cobuilder) orgánicas.

Como sustancias soporte complementarias orgánicas cabe mencionar en especial los policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, los carboxilatos poliméricos, el ácido aspártico, los poliacetales, las dextrinas, otras sustancias soporte complementarias orgánicas y los fosfonatos. Estos grupos de compuestos se describen a continuación.

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

Los productos para máquinas lavavajillas especialmente preferidos de la invención contienen el citrato como una de sus sustancias soporte esenciales. Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas, caracterizados porque contienen entre el 5 y el 60 % en peso, con preferencia entre el 10 y el 50 % en peso y en especial entre el 15 y el 40 % en peso de citrato. El citrato y el ácido cítrico ha demostrado ser las sustancias soporte más eficaces, en combinación con los copolímeros que tienen grupos ácido sulfónico, en términos de eficacia limpiadora, por ejemplo abrillantado.

Son preferidos según la invención los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen del 5 al 60 % en peso, con preferencia del 10 al 50 % en peso y en especial del 15 al 40 % en peso de citrato, blanqueante, tensioactivo no iónico, y además

a) un copolímero que contiene:

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) otros monómeros iónicos y/o no iónicos;

b) ácido metilglicinadiacético.

Otras formas preferidas de ejecución son:

Productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen del 10 al 50 % en peso de citrato, blanqueante, tensioactivo no iónico, y además

a) un copolímero que contiene:

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

ii) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, 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 $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$ o significan $-COOH$ o $-COOR^4$, en el que R^4 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;

b) ácido metilglicinadiacético.

Productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen del 10 al 50 % en peso de citrato, blanqueante, tensioactivo no iónico, y además

a) un copolímero que contiene:

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

ii) 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 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;

b) ácido metilglicinadiacético.

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

Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos que tienen un módulo $Na_2O:SiO_2$ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que se disuelven con preferencia de modo retardado y tienen propiedades de detergentes secundarios.

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

Es especialmente preferido el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia carbonato(s) alcalino(s), con preferencia especial el carbonato sódico, en cantidades del 5 al 50 % en peso, con preferencia del 10 al 40 % en peso y en especial del 15 al 30 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del producto para máquinas lavavajillas.

Como sustancias soporte son también indicados los policarboxilatos poliméricos, tales son por ejemplo las sales alcalinas del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo las que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70000 g/mol.

Son polímeros apropiados en especial los poliacrilatos, que tienen con preferencia un peso molecular comprendido entre 2000 y 20000 g/mol. Debido a su mejor solubilidad pueden ser preferidos entre este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares comprendidos entre 2000 y 10000 g/mol y con preferencia especial entre 3000 y 5000 g/mol.

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

Los policarboxilatos (co)polímeros pueden utilizarse en forma de polvo o en forma de solución acuosa. El contenido de los policarboxilatos (co)polímeros dentro de los productos para máquinas lavavajillas se sitúa con preferencia del 0,5 al 20 % en peso y en especial del 3 al 10 % en peso.

Otras sustancias soporte apropiadas son los fosfonatos. Los fosfonatos secuestrantes (quelantes) abarcan una serie de compuestos distintos, por ejemplo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o el ácido dietilenotriamino-pentametileno-fosfónico (DTPMP). En esta solicitud son especialmente preferidos los hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante como sustancia soporte complementaria (cobuilder) el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se emplea con preferencia en forma de sal sódica; la sal disódica tiene un pH neutro y la sal tetrasódica tiene un pH básico (pH 9). Como amino-

alcanosulfonatos se toman en consideración con preferencia el etileno-diaminotetrametilenofosfonato (EDTMP), el dietilenotriaminopentametilenofosfonato (DTPMP) y sus homólogos superiores. Se emplean con preferencia en forma de sales sódicas de reacción neutra, por ejemplo como la sal sódica de EDTMP o como la sal hepta- y octa-sódica de DTPMP. Como sustancia soporte (builder) del grupo de los fosfonatos se emplea con preferencia el HEDP. Los aminoalcanofosfonatos tienen además un marcado poder ligante de metales pesados. Por consiguiente puede ser preferido, en especial en el caso de que los productos contengan también blanqueantes, utilizar los aminoalcanofosfonatos, en especial el DTPMP, o emplear mezclas de los fosfonatos mencionados.

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

- a) el ácido aminotri(metilenofosfónico) (ATMP) y/o sus sales;
- b) el ácido etilendiaminotetra(metilenofosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;
- 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.

Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas, que como fosfonatos contienen 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. Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas, que, como fosfonatos, contienen no solo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) sino también el ácido dietilenotriaminopenta(metilenofosfónico) (DTPMP), situándose la proporción ponderal entre el HEDP y el DTPMP entre 20:1 y 1:20, con preferencia entre 15:1 y 1:15 y en especial entre 10:1 y 1:10.

En una forma preferida de ejecución de la presente invención, la porción ponderal del o de los fosfonatos dentro del peso total del producto para máquinas lavavajillas será menor que la porción ponderal del o de los polímeros a). Dicho de otro modo, son especialmente preferidos los productos cuya proporción entre la porción ponderal del polímero a) y la porción ponderal del fosfonato se sitúe entre 200:1 y 2:1, con preferencia entre 150:1 y 2:1, con preferencia especial entre 100:1 y 2:1, con preferencia muy especial entre 80:1 y 3:1 y en especial entre 50:1 y 5:1.

Los productos para máquinas lavavajillas preferidos según la invención contienen además uno o varios blanqueantes. Entre los compuestos que actúan como blanqueantes, que en agua desprenden H_2O_2 , tienen una importancia especial el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes utilizables son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratos perhidratados y las sales de perácidos que desprenden H_2O_2 , por ejemplo los perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftalimino-perácido o el ácido diperdodecanodioico.

Pueden utilizarse también blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diácido, p.ej. el peróxido de dibenzilo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, como ejemplos de ellos cabe mencionar en especial los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos.

Son preferidos según la invención los detergentes para máquinas lavavajillas que se caracterizan porque contienen del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en especial del 4 al 12 % en peso de percarbonato sódico.

Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen una sustancia soporte, del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en especial del 4 al 12 % en peso de percarbonato sódico y además

a) un copolímero formado por:

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) otros monómeros iónicos y/o no iónicos;

b) ácido metilglicinadiacético.

Otras formas preferidas de ejecución son:

Productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas que contienen una sustancia soporte (builder), del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico, tensioactivo no iónico y además:

a) un copolímero formado por:

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico,

ii) monómeros provistos de grupos de ácido carboxílico de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, 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 sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$ ya definidos anteriormente o significan $-COOH$ o $-COOR^4$, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,

b) ácido metilglicinadiacético.

Productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas que contienen una sustancia soporte, del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico, tensioactivo no iónico y además:

a) un copolímero formado por:

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico,

ii) 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 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,

b) ácido metilglicinadiacético.

Como blanqueantes pueden utilizarse también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales apropiados que liberan cloro o bromo se toman en consideración por ejemplo las N-bromo- o N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y/o el ácido dicloroisocianúrico (DICA) y sus sales con cationes del tipo potasio y sodio. Son también apropiados los compuestos de hidantoína, por ejemplo la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

Para conseguir un mejor efecto de blanqueo cuando se lava a temperaturas de 60°C e inferiores, los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención podrán contener también activadores de blanqueo. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse por ejemplo compuestos que, en las condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o eventualmente ácidos perbenzoicos. Son idóneos aquellos compuestos, que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o eventualmente grupos benzoílo sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas aciladas varias veces, siendo especialmente indicada la tetraacetiletilenodiamina (TAED).

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

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

Con preferencia especial se emplean complejos del manganeso en el grado de oxidación II, III, IV o VI, que contienen con preferencia uno o varios ligandos macrocíclicos que tienen grupos funcionales dadores de electrones N, NR, PR, O y/o S. Se emplean con preferencia ligandos que llevan grupos funcionales nitrógeno dadores de electrones. Es especialmente preferido emplear catalizador o catalizadores de blanqueo en los productos de la invención que, ligandos macromoleculares, contengan 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclo-nonano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Son complejos apropiados de manganeso por ejemplo el $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ y $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (en los que OAc es $OC(O)CH_3$).

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

5 Los complejos de metales de transición recién nombrados, que intensifican el blanqueo, en especial aquellos que tienen átomos centrales de Mn o de Co, se emplean en las cantidades habituales, con preferencia en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en especial 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 activador de blanqueo. Pero en casos especiales se puede utilizar incluso una cantidad mayor del activador de blanqueo.

Los productos de la invención contienen además tensioactivos. Se cuentan en el grupo de los tensioactivos los tensioactivos no iónicos, los aniónicos, los catiónicos y los anfóteros.

10 Se ha constatado de modo sorprendente que el efecto blanqueante de los catalizadores del grupo de las sales y de los complejos de metales de transición que intensifican dicho blanqueo puede potenciarse con la adición de copolímeros provistos de grupos ácido y modificados para que tengan carácter hidrófobo.

15 Un objeto preferido de esta solicitud es, pues, un producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contiene un blanqueante y además

a) un copolímero formado por:

- 20 i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
ii) otros monómeros iónicos y/o no iónicos

b) ácido metilglicinadiacético,

c) citrato

25 d) catalizador de blanqueo elegido entre el grupo formado por las sales de metales de transición y los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo.

Algunas formulaciones ilustrativas de productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas preferidos de este tipo se encontrarán en la tabla siguiente:

componente	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
citrato	5 - 60	10 - 55	15 - 50	15 - 50
percarbonato sódico	1 - 20	2 - 15	4 - 10	4 - 10
catalizador de blanqueo	0,01 - 3	0,02 - 2	0,02 - 2	0,02 - 1
copolímero ¹	0,1 - 30	0,5 - 25	1,0 - 20	1,0 - 20
MGDA	0,5 - 20	0,5 - 20	0,5 - 10	0,5 - 8
diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹ copolímero formado por: i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico ii) otros monómeros no iónicos				

30 Son preferidos según la invención los productos de limpieza para máquinas lavavajillas, caracterizados porque contienen uno o más tensioactivos no iónicos en cantidades del 1 al 10 % en peso, con preferencia del 2 al 8 % en peso y en especial del 3 al 6 % en peso.

35 Como tensioactivos no iónicos pueden utilizarse todos los tensioactivos no iónicos que los expertos ya conocen. Como tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático primario de 8-12 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.

40 Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-(alquilo de coco)-N,N-dimetilamina y el óxido de N-(alquilo de sebo)-N,N-dihidroxiethylamina, y las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se sitúa con preferencia en un valor no superior al de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no superior a la mitad de los mismos.

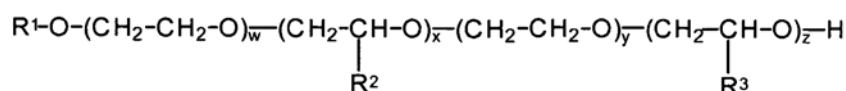
45 Otro grupo de tensioactivos no iónicos que se emplean con preferencia, ya sea en forma de tensioactivos no iónicos individuales, ya sea en combinación con otros tensioactivos no iónicos, es el formado por los ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados o etoxilados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

50 Como tensioactivos 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 del 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, cuyo 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.
- 5 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
- 10 de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedio estadístico, 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.
- 15 Con preferencia especial se utiliza, pues, los tensioactivos no iónicos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroxicanoles 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
- 20 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").
- 25 Con preferencia especial se utilizan también combinaciones de uno o varios alcoholes grasos de sebo con 20 - 30 moles de EO y antiespumantes de silicona.
- 30 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.
- 35 Son tensioactivos no iónicos adecuados, que tienen un punto de fusión o de reblandecimiento dentro del intervalo de temperaturas mencionado, por ejemplo los tensioactivos no iónicos de espumación débil, que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o muy viscosos. Si se emplean tensioactivos no iónicos, que son muy viscosos a temperatura ambiente, entonces es preferido que tengan una viscosidad superior a 20 Pa·s, con preferencia superior a 35 Pa·s y en especial superior a 40 Pa·s. Según la finalidad de uso, son preferidos también los tensioactivos no iónicos, que tienen una consistencia cerosa a temperatura ambiente.
- 40 Se emplean también con preferencia especial los tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, con preferencia especial del grupo de los alcoholes alcoxilados mixtos y en especial del grupo de los tensioactivos no iónicos EO-AO-EO.
- 45 Con preferencia especial se utilizan también combinaciones de uno o varios alcoholes grasos de sebo con 20 - 30 moles de EO y antiespumantes de silicona.
- 50 Se emplean también con preferencia especial los tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, con preferencia especial del grupo de los alcoholes alcoxilados mixtos y en especial del grupo de los tensioactivos no iónicos EO-AO-EO.
- 55 El tensioactivo no iónico sólido a temperatura tiene además con preferencia unidades óxido de propileno en su molécula. Dichas unidades PO suman con preferencia hasta un 25 % en peso, con preferencia especial hasta un 20 % en peso y en especial hasta un 15 % del peso total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son los monohidroxicanoles o alquilfenoles etoxilados, que contienen además unidades de copolímeros de bloques polioxietileno-polioxipropileno. La porción de alcohol o alquilfenol de tales moléculas de tensioactivos no iónicos puede alcanzar con preferencia un valor superior al 30 % en peso, con preferencia especial superior al 50 % en peso y en especial superior al 70 % del peso total de tales tensioactivos no iónicos. Los productos preferidos se caracterizan porque contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, cuyas unidades de óxido de propileno dentro de la molécula suman hasta el 25 % en peso, con preferencia hasta el 20 % en peso y en especial hasta el 15 % del peso del tensioactivo no iónico.
- 60 Los tensioactivos que se emplean con preferencia pertenecen al grupo de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en especial de los alcoholes primarios etoxilados y a las mezclas de dichos tensioactivos con tensioactivos de estructura más compleja, como son los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (PO/EO/PO)). Estos tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de la espumación.
- 65

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/polioxipropileno, 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.

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 alquileno alternadas. Entre ellos son preferidos a su vez los tensioactivos que tienen bloques EO-AO-EO-AO, en cuyo caso de uno a diez grupos EO o AO están unidos entre sí, antes de que se continúe con un bloque de los grupos restantes. Para ello son preferidos los tensioactivos no iónicos de la fórmula general



en la que R^1 significa un resto alquilo o alquileno C_{6-24} saturado, monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado; cada grupo R^2 o R^3 se elige con independencia entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ y los subíndices w , x , y , z significan con independencia entre sí números enteros de 1 a 6.

Los tensioactivos no iónicos preferidos de la fórmula anterior pueden obtenerse por métodos ya conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R^1-OH y óxidos de etileno o de alquileno. El resto R^1 de la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si se recurre a fuentes naturales, entonces el resto R^1 tendrá un número par de átomos de carbono y por lo general será no ramificado, siendo preferidos los restos lineales de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. los alcoholes de coco, de palma, los alcoholes grasos de sebo o el alcohol oleílico. Los alcoholes procedentes de fuentes sintéticas son mezclas, por ejemplo los alcoholes de Guerbet o los restos ramificados con metilo en posición 2 o los restos lineales y ramificados con metilo, como suele ocurrir en los restos de los oxoalcoholes. Con independencia del tipo de alcohol empleado para la fabricación de los tensioactivos no iónicos que están presentes en los detergentes, son preferidos los tensioactivos no iónicos en los que R^1 en la fórmula anterior significa un resto alquilo de 6 a 24 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 20, con preferencia especial de 9 a 15 y en especial de 9 a 11.

Como unidad óxido de alquileno, que está presente en los tensioactivos no iónicos preferidos alternando con la unidad óxido de etileno, aparte del óxido de propileno se toma en consideración en especial el óxido de butileno. Pero son también apropiados otros óxidos de alquileno, en los que R^2 o R^3 con independencia entre sí se eligen entre $-CH_2CH_2-CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$. Se utilizan con preferencia los tensioactivos no iónicos de la fórmula anterior, en los que R^2 o R^3 significan un resto $-CH_3$, w y x con independencia entre sí adoptan valores de 3 ó 4 e "y" y z con independencia entre sí adoptan valores de 1 ó 2.

Resumiendo, son tensioactivos no iónicos especialmente preferidos aquellos que tienen un resto alquilo C_{9-15} con 1 - 4 unidades de óxido de etileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de propileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de etileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la viscosidad baja requerida y pueden utilizarse con preferencia especial según la invención.

Son preferidos según la invención los tensioactivos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto alquilo o alqueno C_{2-40} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado; A , A' , A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$; y "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 90, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0.

Son preferidos en especial los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados, que se ajustan a la fórmula general $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado de 2 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 22 átomos de carbono o un resto aromático y tienen además un resto R^2 de hidrocarburo alifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono o un resto R^2 aromático, y x adopta valores entre 1 y 90, con preferencia valores entre 30 y 80, en especial valores entre 30 y 60.

Son también preferidos los tensioactivos de la fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 0,5 y 1,5 e "y" tiene un valor por lo menos de 15.

Pertenecen también al grupo de los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados preferidos b) los tensioactivos no iónicos de la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia entre sí se elige entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, pero significa con preferencia $-CH_3$ y "x" e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos en los que $R^3 = -CH_3$ y "x" adopta valores de 15 a 32 e "y" adopta los valores de 0,5 y de 1,5.

Con la utilización de los tensioactivos no iónicos recién descritos, que tienen un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos alquilo terminales, puede mejorarse notablemente durante el lavado en la máquina lavavajillas la ausencia de depósitos con respecto a los alcoholes grasos polialcoxilados convencionales que no tienen grupos hidroxilo libres.

Otros tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse con preferencia son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarburo alifático o 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)(EO)(EO) y (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 cadenas C y los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación indicados de los tensioactivos no iónicos mencionados previamente son valores promedio estadísticos, que para un producto concreto pueden adoptar valores enteros o fraccionarios. Debido al procedimiento de obtención, los productos comerciales que se ajustan a las fórmulas mencionadas no están formados por lo general por un único representante, sino por mezclas, por lo cual los valores promedio tanto de las longitudes de cadenas C como de los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación pueden tener valores fraccionarios.

Obviamente, los tensioactivos no iónicos mencionados previamente pueden utilizarse no solo a título individual, sino también en forma de mezclas de tensioactivos formadas por dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Se denominan mezclas de tensioactivos no aquellas mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad se ajustan a una de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, sino con mayor propiedad aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos que pueden describirse mediante diversas fórmulas generales descritas previamente o mediante otras fórmulas generales.

Son preferidos según la invención los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas que contienen una sustancia soporte (builder), un blanqueante, un tensioactivo no iónico en cantidades del 1 al 10 % en peso, con preferencia del 2 al 8 % en peso y en especial del 3 al 6 % en peso y además:

a) un copolímero formado por:

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico,
- ii) otros monómeros iónicos y/o no iónicos,

b) ácido metilglicinadiacético.

Algunas formulaciones ilustrativas de productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas preferidos de este tipo se encontrarán en la tabla siguiente:

componente	formulación 5 [% en peso]	formulación 6 [% en peso]	formulación 7 [% en peso]	formulación 8 [% en peso]
citrato	5 - 60	10 - 55	15 - 50	15 - 50
percarbonato sódico	1 - 20	2 - 15	4 - 10	4 - 10
catalizador de blanqueo	0,01 - 3	0,02 - 2	0,02 - 2	0,02 - 1
tensioactivo no iónico	1 - 10	1 - 10	2 - 8	3 - 6
copolímero ¹	0,1 - 30	0,5 - 25	1,0 - 20	1,0 - 20
MGDA	0,5 - 20	0,5 - 20	0,5 - 10	0,5 - 8
diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹ copolímero formado por: i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico ii) otros monómeros iónicos y/o no iónicos				

5 Otras formas preferidas de ejecución son:

los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen una sustancia soporte (builder), blanqueante, del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico, y además

10 a) un copolímero que contiene:

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

15 ii) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno recién definidos sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el que R^4 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;

20 b) ácido metilglicinadiacético,

y

25 los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen una sustancia soporte, blanqueante, del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico, y además

a) un copolímero que contiene:

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

30 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;

35 b) ácido metilglicinadiacético.

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

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

45 Resumiendo: las siguientes formulaciones marco son especialmente preferidas por sus excelentes resultados de limpieza y de abrillantado:

productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen una sustancia soporte, del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico, del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico, y además

50 a) un copolímero que contiene:

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

- 5 ii) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno recién definidos sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el que R^4 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;
- 10 b) ácido metilglicinadiacético,
- 10 y
- productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen una sustancia soporte, del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico, del 2 al 8 % en peso tensioactivo no iónico, y además
- 15 a) un copolímero que contiene:
- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- 20 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;
- 25 b) ácido metilglicinadiacético,
- 25 y
- productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen del 10 al 50 % en peso de citrato, del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico, 2 al 8 % en peso tensioactivo no iónico, y además
- 30 a) un copolímero que contiene:
- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- 35 ii) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno recién definidos sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el que R^4 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;
- 40 b) ácido metilglicinadiacético,
- y
- 45 productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen del 10 al 50 % en peso de citrato, 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico, 2 al 8 % en peso tensioactivo no iónico, y además
- a) un copolímero que contiene:
- 50 i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;
- 55 b) ácido metilglicinadiacético.
- Han demostrado ser especialmente eficaces en lo relativo a resultados óptimos de limpieza y abrillantado los productos de limpieza preferidos de la invención para máquinas lavavajillas, en los que la porción ponderal del copolímero a) se sitúa entre el 4 y el 18 % en peso, con preferencia entre el 6 y el 15 y en especial entre el 6 y el 12 % en peso.
- 60 Los productos de limpieza para máquinas lavavajillas, en los que la porción ponderal del ácido metilglicinadiacético b) se sitúa entre el 0,5 y el 20 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 10 % en peso y en especial entre el 0,5 y el 8 % en peso, presentan también resultados especialmente buenos de limpieza, abrillantado y ausencia de depósitos y por este motivo son preferidos según la invención.
- 65

Por consiguiente son muy especialmente preferidos los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen:

a) del 6 al 15 % en peso de un copolímero que contiene:

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;

b) del 0,5 al 10 % en peso de ácido metilglicinadiacético,

c) del 10 al 50 % en peso de citrato,

d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico,

e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico

o bien

los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen:

a) del 6 al 15 % en peso de un copolímero que contiene:

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno recién definidos sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el que R^4 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;

b) del 0,5 al 10 % en peso de ácido metilglicinadiacético,

c) del 10 al 50 % en peso de citrato,

d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico,

e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico.

En otra forma preferida de ejecución, los copolímeros a) contienen monómeros provistos de grupos ácido sulfónico y además monómeros iónicos y no iónicos.

Son preferidos según la invención los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen una sustancia soporte, blanqueante, tensioactivo no iónico, y además:

a) un copolímero que contiene:

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) otros monómeros iónicos
- iii) otros monómeros no iónicos

b) ácido metilglicinadiacético.

Con preferencia especial, estos terpolímeros contienen monómeros provistos de grupos carboxilo.

Un objeto especialmente preferido de la presente solicitud es, pues, un producto sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contiene una sustancia soporte, blanqueante, tensioactivo no iónico, y además:

a) un copolímero que contiene:

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros provistos de grupos carboxilo
- iii) otros monómeros no iónicos

b) ácido metilglicinadiacético.

En una última forma preferida de ejecución, los copolímeros contienen por lo menos un monómero provisto de grupos ácido sulfónico y además un monómero provisto de grupos carboxilo y como monómeros no iónicos los correspondientes monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -

CH_2- , $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono.

Resumiendo, son preferidos los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas que, aparte de la sustancia soporte (builder), contienen blanqueante, un tensioactivo no iónico y además

a) un copolímero que contiene

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros provistos de grupos carboxilo
- iii) monómeros de la fórmula general $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ o $-\text{C}_2\text{H}_5$, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,

b) ácido metilglicinadiacético.

Los productos de limpieza preferidos para máquinas lavavajillas, que contienen terpolímeros son en especial:

productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen

a) del 6 al 15 % en peso de un copolímero que contiene:

- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros provistos de grupos carboxilo
- iii) otros monómeros no iónicos

b) del 0,5 al 10 % en peso de ácido metilglicinadiacético

c) del 10 al 50 % en peso de citrato

d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico

e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico.

Aparte de los componentes descritos previamente, como son la sustancia soporte (builder), el blanqueante, el tensioactivo no iónico, el copolímero a) y el ácido metilglicinadiacético, los productos de limpieza preferidos para máquinas lavavajillas contienen otros componentes, con preferencia sustancias activas del grupo de los polímeros, las enzimas, los inhibidores de corrosión, los aromas y los colorantes.

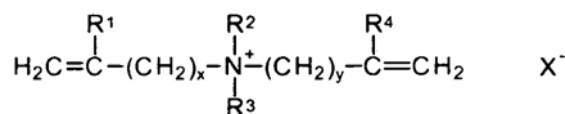
Se cuentan en el grupo de los polímeros activos detergentes o limpiadores, por ejemplo los polímeros activos como abrillantadores y/o como descalcificadores. En los detergentes o productos de limpieza pueden utilizarse en general polímeros no iónicos y además polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

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 -metacrilatos, de copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metoimidazolínio, de alcoholes polivinílicos cuaternizados o de los polímeros que tienen las denominaciones INCI de Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

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.

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 $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$, en la que cada resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 se elige con independencia de los demás entre hidrógeno, grupos hidroxilados, 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.

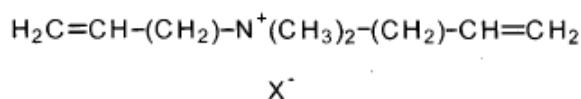
En el contexto de la presente solicitud, los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen como unidad monomérica un compuesto de la fórmula general:



5 en la que R¹ y R⁴ con independencia entre sí significan H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono; R² y R³ 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, dodecylbencenosulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas.

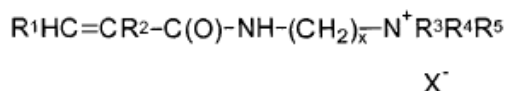
15 Los restos R¹ y R⁴ preferidos de la fórmula anterior se eligen entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH.

20 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



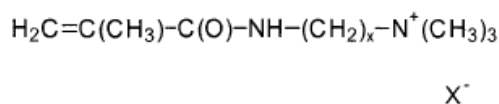
en el caso de que X⁻ = cloruro se denomina también DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

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



30 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.

35 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



40 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.

45 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 crotonico, 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 alifosfónicos.

50

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 acrílico/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 alquilaminoetilo/metacrilato de alquilo así como 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 metacrilamidoalquiltrialquilamonio 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.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la presente invención, los polímeros se presentan en forma preconfeccionada. Para el confeccionado de los polímeros es apropiado entre otros:

- el encapsulado de los polímeros con un recubrimiento soluble en agua o dispersable en agua, con preferencia con polímeros naturales o sintéticos solubles en agua o dispersables en agua;
- el encapsulado de los polímeros con un recubrimiento fusible, insoluble en agua, con preferencia con un recubrimiento insoluble en agua del grupo de las ceras o de las parafinas, que tengan un punto de fusión superior a 30°C;
- la cogranulación de los polímeros con materiales soporte inertes, con preferencia con materiales soporte elegidos entre el grupo de las sustancias detergentes o limpiadoras, con preferencia especial del grupo de las sustancias soporte (builder) o de las sustancias soporte complementarias.

Los detergentes o productos de limpieza contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros recién mencionados 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. En el contexto de la presente solicitud son preferidos aquellos detergentes o productos de limpieza, en los que la porción ponderal de los 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, en especial entre el 0,01 y el 4 % en peso, con preferencia especial entre el 0,01 y el 2 % en peso y con preferencia muy especial entre el 0,01 y el 1 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto de limpieza para máquinas lavavajillas.

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

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

Los ejemplos de amilasas que pueden utilizarse según la invención son las α -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, del *Aspergillus niger* y de *A. oryzae* así como los desarrollos ulteriores mejorados de las amilasas mencionadas previamente para el uso en productos de limpieza y detergentes.

Por lo demás cabe destacar para esta finalidad la α -amilasa del *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) del *B. agaradherens* (DSM 9948).

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

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

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

25 Las enzimas pueden utilizarse en cualquier forma ya establecida del estado de la técnica. Pertenecen a ellas por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas por granulación, extrusión o liofilización o, en especial, los detergentes líquidos o en forma de geles, las soluciones de las enzimas, con mayor ventaja presentadas en la forma más concentrada posible, con bajo contenido de agua y/o provistas de estabilizadores.

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

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

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

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

55 Por consiguiente son muy especialmente preferidos los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen:

a) del 6 al 15 % en peso de un copolímero que contiene:

60 i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;

65 b) del 0,5 al 10 % en peso de ácido metilglicinadiacético,
 c) del 10 al 50 % en peso de citrato,

- d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico,
- e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico
- f) del 1,0 al 6 % en peso de enzima,

5 o bien

los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen:

- 10 a) del 6 al 15 % en peso de un copolímero que contiene:
- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
 - ii) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno recién definidos sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el que R^4 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;

- 20 b) del 0,5 al 10 % en peso de ácido metilglicinadiacético,
- c) del 10 al 50 % en peso de citrato,
- d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico,
- e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico,
- f) del 1,0 al 6 % en peso de enzima,

25 y los productos de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contienen:

- 30 a) del 6 al 15 % en peso de un copolímero que contiene:
- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
 - ii) monómeros provistos de grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno recién definidos sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, en el que R^4 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;
 - 35 iii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;

- 40 b) del 0,5 al 10 % en peso de ácido metilglicinadiacético,
- c) del 10 al 50 % en peso de citrato,
- d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico,
- e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico,
- 45 f) del 1,0 al 6 % en peso de enzima.

En las tablas siguientes se encontrarán algunas formulaciones ilustrativas de productos de limpieza preferidos sin fosfatos para máquinas lavavajillas de este tipo.

componente	formulación 9 [% en peso]	formulación 10 [% en peso]	formulación 11 [% en peso]	formulación 12 [% en peso]
citrato	5 - 60	10 - 55	15 - 50	15 - 50
percarbonato sódico	1 - 20	2 - 15	4 - 10	4 - 10
tensioactivo no iónico	1 - 10	2 - 8	2 - 8	3 - 6
enzima	0,1 - 6	0,2 - 5	0,4 - 5	0,4 - 5
copolímero ¹	0,1 - 30	0,5 - 25	1,0 - 20	1,0 - 20
MGDA	0,5 - 20	0,5 - 20	0,5 - 10	0,5 - 8
diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

50

componente	formulación 13 [% en peso]	formulación 14 [% en peso]	formulación 15 [% en peso]	formulación 16 [% en peso]
citrato	5 - 60	10 - 55	15 - 50	15 - 50
carbonato/hidrogenocarbonato	2 - 40	2 - 40	2 - 40	2 - 40
silicato	0 - 15	0 - 15	0 - 15	0,1 - 10
percarbonato sódico	1 - 20	2 - 15	4 - 10	4 - 10

componente	formulación 13 [% en peso]	formulación 14 [% en peso]	formulación 15 [% en peso]	formulación 16 [% en peso]
catalizador de blanqueo	0,01 - 3	0,02 - 2	0,02 - 2	0,02 - 1
tensioactivo no iónico	1 - 10	2 - 8	2 - 8	3 - 6
enzima	0,1 - 6	0,2 - 5	0,4 - 5	0,4 - 5
copolímero ¹	0,1 - 30	0,5 - 25	1,0 - 20	1,0 - 20
MGDA	0,5 - 20	0,5 - 20	0,5 - 10	0,5 - 8
diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

a) copolímero formado por:

- 5 i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
ii) otros monómeros iónicos y/o no iónicos

b) ácido metilglicinadiacético

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

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

25 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.

30 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 0,5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del producto que contiene al inhibidor de corrosión del vidrio.

35 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. Con preferencia especial se emplearán según la invención los 3-amino-5-
40 alquil-1,2,4-triazoles o sus sales fisiológicamente compatibles, estas sustancias se emplearán con preferencia especial en una concentración del 0,001 al 10 % en peso, sobre todo del 0,0025 al 2 % en peso, con preferencia muy especial del 0,01 al 0,04 % en peso.

45 Para facilitar la descomposición de los artículos moldeados prefabricados es posible incorporar a estos productos los auxiliares de desintegración, también llamados "explosivos" de tabletas, con el fin de acortar los períodos de descomposición.

50 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.

55

Los desintegrantes 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 desintegrante.

5 Como desintegrantes preferidos se emplean desintegrantes de base celulosa, de modo que el detergente o producto de limpieza contenga tal desintegrante basado en celulosa 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. La celulosa utilizable como desintegrante no se emplea con preferencia en forma finamente dividida, sino que se transforma en una forma más grosera antes de mezclarla con las mezclas previas prensadas, por ejemplo se granula o se compacta. Los tamaños de partícula de tales desintegrantes se sitúan por lo general en valores superiores a 200 µm, se sitúan con preferencia por lo menos hasta un 90 % en peso entre 300 y 1600 µm y en especial por lo menos hasta un 90 % en peso entre 400 y 1200 µm.

15 Los desintegrantes preferidos, con preferencia un desintegrante de base celulosa, en especial en forma granulada, coganulada o compactada, estarán presentes en los productos que contienen desintegrante en cantidades comprendidas entre el 0,5 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 3 y el 7 % en peso y en especial entre el 4 y el 6 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene desintegrante.

20 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 formado a su vez por lo menos por dos componentes, que reaccionan entre sí formando un gas, por ejemplo 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. Como acidificantes apropiados para liberar dióxido de carbono a partir de las sales alcalinas que se hallan en solución acuosa pueden utilizarse por ejemplo el ácido bórico y los hidrogenosulfatos alcalinos, dihidrogenofosfatos alcalinos y otras sales inorgánicas. De todos modos se emplean con preferencia acidificantes orgánicos, siendo el ácido cítrico un acidificante especialmente preferido. Son preferidos los acidificantes para sistemas efervescentes elegidos entre el grupo de los ácidos di-, tri- y oligocarboxílicos orgánicos y sus mezclas.

35 Como fragancias o aceites esenciales pueden utilizarse en el contexto de la presente invención los compuestos aromáticos individuales, p.ej. los productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Sin embargo se emplean con preferencia las mezclas de diversas fragancias, que en su conjunto generan una nota aromática atractiva. Estos aceites esenciales pueden contener mezclas de fragancias naturales, por ejemplo las que pueden obtenerse de fuentes vegetales, p.ej. las esencias de pino, de limón, de jazmín, de pachulí, de rosa o de ilang-ilang.

40 Las fragancias pueden procesarse directamente, pero puede ser también ventajoso incorporar las fragancias a sustratos, que, por su liberación más lenta del aroma, permiten disfrutar durante más tiempo de dicha fragancia. Como sustratos de este tipo han dado buenos resultados por ejemplo las ciclodextrinas, además los complejos de ciclodextrina-perfume pueden recubrirse con otros auxiliares adicionales.

45 Los colorantes preferidos, cuya elección no plantea problemas a los expertos, poseen una gran estabilidad al almacenaje, inercia (estabilidad) frente a los demás componentes del producto para máquinas lavavajillas, estabilidad a la luz y no presentan una sustantividad acusada con respecto a los sustratos que se van a tratar con los productos provistos de colorantes, por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica, vajillas de plástico, de modo que no colorean a estos sustratos.

50 Los productos para máquinas lavavajillas de la invención pueden formularse en forma sólida o líquida y suministrarse por ejemplo en forma de combinación de formas de presentación sólida y líquida.

55 Como formas de presentación sólidas son indicadas en especial los polvos, los materiales granulados, extrusionados y compactados, en particular las tabletas. Las formas de presentación líquidas basadas en agua y/o disolventes orgánicos pueden presentarse espesadas, en forma de geles.

60 Los productos de la invención pueden formularse (confeccionarse) como productos monofásicos o polifásicos. Son preferidos en especial los productos para máquinas lavavajillas que tienen una, dos, tres o cuatro fases. Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas caracterizados por estar presentes en forma de unidad de dosificación prefabricada, formada por dos o más fases.

65 Las fases individuales de los productos polifásicos pueden tener los mismos estados de agregación o estados diferentes. Son preferidos en especial los productos para máquinas lavavajillas, que tienen por lo menos dos fases sólidas distintas y/o por lo menos dos fases líquidas y/o por lo menos una fase sólida y por lo menos una fase líquida.

Los productos para máquinas lavavajillas de la invención se formulación previamente con preferencia en forma de unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación incluyen con preferencia la cantidad necesaria de sustancias activas detergentes o limpiadoras que se necesitan para el proceso de lavado. Las unidades de dosificación preferidas tienen un peso comprendido entre 12 y 30 g, con preferencia entre 14 y 26 g y en especial entre 15 y 22 g.

El volumen de las unidades de dosificación recién nombradas y su forma tridimensional se elige con preferencia especial de modo que quede garantizada la dosificabilidad de las unidades preformuladas a través de las cubetas de dosificación de una máquina lavavajillas. El volumen de la unidad de dosificación se sitúa, pues, con ventaja entre 10 y 35 ml, con preferencia entre 12 y 30 ml y en especial entre 15 y 25 ml.

Los productos para máquinas lavavajillas de la invención, en especial las unidades de dosificación preformuladas tienen con preferencia especial una cubierta (forro) soluble en agua.

Es también objeto de la presente solicitud un procedimiento de lavado de una vajilla realizado en una máquina lavavajillas empleando los productos para máquinas lavavajillas de la invención, dichos productos para máquinas lavavajillas se dosifican a la cámara interior de la máquina con preferencia en el curso del programa de lavado, antes de iniciar 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 el interior de la cámara de la máquina puede realizarse manualmente, pero dicho producto se dosifica con preferencia mediante la cubeta de la máquina. En el curso del proceso de lavado no se dosifica con preferencia ningún otro descalcificador adicional ni ningún otro abrillantador adicional a la cámara interior de la máquina lavavajillas.

Tal como se ha indicado en la introducción, los productos para máquinas lavavajillas de la invención se caracterizan por un mejor abrillantado que los convencionales. La utilización de un producto para máquinas lavavajillas de la invención como abrillantador en los lavados de vajillas realizados a máquina es, pues, otro objeto de la presente solicitud.

Ejemplos

En un primer ensayo de lavado se introduce una vajilla sucia en una máquina y se lava con 21 g de un producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos convencional V1 o con 21 g del producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos V2, V3 y E1, siendo la dureza del agua de 21°dH (grados alemanes de dureza).

Las composiciones de los productos para máquinas lavavajillas empleados se recogen en la tabla siguiente (V = ejemplos comparativos; E = ejemplo de la invención).

materia prima	V1	V2	V3	E1
fosfato	33	--	--	--
citrato	--	23	23	23
MGDA	--	--	8,0	8,0
copolímero ¹	12,0	12,0	--	12,0
HEDP	2,0	2,0	2,0	2,0
sosa (carbonato sódico)	28,0	28,0	28,0	28,0
percarbonato sódico	10,0	10,0	10,0	10,0
TAED	2,4	2,4	2,4	2,4
proteasa/amilasa	4,0	4,0	4,0	4,0
tensioactivo no iónico	5,0	5,0	5,0	5,0
diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹ copolímero provisto de grupos ácido sulfónico				

El aspecto general de la vajilla lavada se evalúa con arreglo a la puntuación que se indica seguidamente. Los resultados se puntúan del modo indicado en la tabla siguiente (los valores indicados son promedios de 3 tres ensayos).

	V1	V2	V3	E1
resultado del lavado	8,1	7,1	7,5	8,2

Puntuación del lavado: de 10 = no se observa suciedad; a 0 = mucha suciedad (valores promedio obtenidos con siete tipos de suciedad estándar) .

En un segundo ensayo de lavado para determinar la formación de depósitos se lava una vajilla sin suciedad en una máquina lavavajillas que trabaja en continuo con 21 g de un producto convencional que contienen fosfatos para

ES 2 448 515 T3

máquinas lavavajillas V1 o con 21 g del producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos V2, V3 y E1, siendo la dureza del agua de 21°dH.

5 Las composiciones de los productos para máquinas lavavajillas empleados se recogen en la tabla siguiente (V = ejemplos comparativos; E = ejemplo de la invención).

El aspecto general de la vajilla lavada se evalúa con arreglo a la puntuación que se indica seguidamente. Los resultados se puntúan del modo indicado en la tabla siguiente (los valores indicados son promedios de 3 tres ensayos).

10

	V1	V2	V3	E1
formación de depósitos	porcelana 3,5 plástico 4,2	porcelana 1,5 plástico 1,0	porcelana 2,5 plástico 3,0	porcelana 3,0 plástico 4,5

Escala de puntuación de la formación de depósitos: de 10 = no se forman depósitos; hasta 0 = intensa formación de depósitos.

15

REIVINDICACIONES

1. Producto de limpieza sin fosfatos para máquinas lavavajillas, que contiene una sustancia soporte, un blanqueante, un tensioactivo no iónico, y además

a) un copolímero que contiene

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

ii) otros monómeros iónicos y/o no iónicos

b) ácido metilglicinadiacético,

exceptuando la siguiente formulación pulverulenta que tiene un pH de 7,5:

componente	% en peso
MGDA	5,0
citrato sódico	69,8
ácido cítrico	aprox. 2,0
blanqueante PAP	7,0
amilasa (DuramyI™)	0,4
proteasa (Properase™)	1,1
copolímero de ácido poliacrílico sulfonato (Acusol™ 687, Acusol™ 588 o Alcoguard™ 4080)	5,0
PEG 6000	2,0
PEG 1500	7,0
tensioactivo (alcohol graso C16-18 con 3EO-3PO)	0,5
BTA	0,1
perfume	0,1

2. Producto de limpieza para máquinas lavavajillas según la reivindicación 1, caracterizado porque la porción ponderal del copolímero a) se sitúa entre el 4 y el 18 % en peso, con preferencia entre el 6 y el 15 y en especial entre el 6 y el 12 % en peso.

3. Producto de limpieza para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero a) contiene:

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono.

4. Producto de limpieza para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la porción ponderal del ácido metilglicinadiacético b) se sitúa entre el 0,5 y el 20 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 10 % en peso y en especial entre el 0,5 y el 8 % en peso.

5. Producto de limpieza para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene del 5 al 60 % en peso, con preferencia del 10 al 50 % en peso y en especial del 15 al 40 % en peso de citrato.

6. Producto de limpieza para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en especial del 4 al 12 % en peso de percarbonato sódico.

7. Producto de limpieza para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene el tensioactivo no iónico en cantidades del 1 al 10 % en peso, con preferencia del 2 al 8 % en peso y en especial del 3 al 6 % en peso.

8. Producto de limpieza para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene:

a) del 6 al 15 % en peso de un copolímero que contiene:

i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico

ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-

, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;

- 5 b) del 0,5 al 10 % en peso de ácido metilglicinadiacético,
 c) del 10 al 50 % en peso de citrato,
 d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico,
 e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico.

9. Producto de limpieza para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene:

- 10 a) del 6 al 15 % en peso de un copolímero que contiene:
- i) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico
 ii) monómeros de la fórmula general R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, en la que de R¹ a R³ con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂- , -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;
- 15

- 20 b) del 0,5 al 10 % en peso de ácido metilglicinadiacético,
 c) del 10 al 50 % en peso de citrato,
 d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico,
 e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico
 f) del 1,0 al 6 % en peso de enzima.

25 10. Procedimiento para el lavado de una vajilla en una máquina lavavajillas empleando los productos de limpieza para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones de 1 a 9.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque en el curso del lavado no se dosifica al interior de la máquina lavavajillas ningún descalcificador adicional ni abrillantador adicional.

30