

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 456**

51 Int. Cl.:

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/36 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2009 E 09781452 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2350249**

54 Título: **Detergente para el lavado a máquina de la vajilla**

30 Prioridad:

31.10.2008 DE 102008054116

18.12.2008 DE 102008062773

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

26.06.2014

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

SENDOR-MÜLLER, DOROTA;

ZIPFEL, JOHANNES;

KESSLER, ARND;

NITSCH, CHRISTIAN;

MÜLLER, SVEN y

WICK, WOLFGANG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 471 456 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

Detergente para el lavado a máquina de la vajilla

- 5 La presente solicitud se refiere a detergentes para el lavado a máquina de la vajilla, a procedimientos para el lavado a máquina de la vajilla con empleo de estos detergentes para la vajilla así como al uso de estos detergentes para la vajilla para mejorar la limpieza de té en el lavado a máquina de la vajilla.
- 10 Frecuentemente a vajilla lavada a máquina se plantean mayores exigencias que a vajilla lavada a mano. De este modo se valora como no impecable una vajilla a primera vista completamente limpia de restos de alimentos cuando, después del lavado a máquina de la vajilla, todavía presenta decoloraciones que se deben, por ejemplo, a la deposición de colorantes vegetales sobre la superficie de la vajilla.
- 15 Para obtener una vajilla sin manchas se emplean blanqueadores en los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla. Para la activación de estos blanqueadores y para conseguir, en caso de limpieza a temperaturas de 60 °C y por debajo, un efecto mejorado de blanqueo, por norma general los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen además activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, habiendo resultado particularmente eficaces en particular los catalizadores de blanqueo.
- 20 Se han puesto límites al empleo de estos blanqueadores a causa de incompatibilidades con otros ingredientes con actividad de lavado o blanqueo, tales como, por ejemplo, enzimas, o a causa de problemas de estabilidad durante el almacenamiento de agentes de lavado y limpieza que contienen blanqueadores. Esto se aplica, en particular, también a agentes de lavado o limpieza líquidos.
- 25 Una posibilidad técnica de mejorar el rendimiento de limpieza de detergentes para el lavado a máquina de la vajilla, en particular detergentes para el lavado a máquina de la vajilla sin blanqueadores, consiste en el aumento de la alcalinidad de estos medios. Sin embargo, mientras que por un lado con alcalinidad creciente aumenta el rendimiento de limpieza de detergentes para el lavado a máquina de la vajilla, por otro lado los limpiadores fuertemente alcalinos causan también daños en la estructura de silicato de vidrios y pueden desencadenar intensas irritaciones en caso de contacto con la piel.
- 30 Han resultado ayudantes particularmente eficaces para aumentar la alcalinidad los fosfatos de metal alcalino que, por este motivo, forman el constituyente principal de la mayor parte de los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla disponibles en el mercado.
- 35 Mientras que los fosfatos en vista de su efecto ventajoso como constituyente de detergentes para el lavado a máquina de la vajilla son muy valorados, su empleo desde el punto de vista de la protección del medio ambiente es problemático, ya que una parte considerable del fosfato llega a las aguas a través de las aguas residuales domésticas y desempeña, en particular en caso de aguas estancadas (lagos, represas), un papel considerable en su fertilización excesiva. Como consecuencia de este fenómeno denominado también eutrofización se redujo considerablemente el uso de trifosfato pentasódico en agentes de lavado de materiales textiles en algunos países, por ejemplo, EEUU, Canadá, Italia, Suecia, Noruega mediante disposiciones legales y en Suiza se prohibió por completo. En Alemania, los agentes de lavado desde 1984 ya solo pueden contener como máximo el 20 % de este ayudante.
- 40 Por tanto, es deseable una limitación de la alcalinidad así como del contenido de fosfato de los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla desde el punto de vista del usuario y en relación con un desarrollo sostenible del producto.
- 45 Por tanto, esta solicitud se basaba en el objetivo de facilitar un agente de limpieza para la limpieza de vajilla que se caracterizase por un rendimiento mejorado de limpieza frente a los agentes de limpieza de vajilla convencionales, también en caso de ciclos de limpieza a baja temperatura o ciclos de limpieza con reducido consumo de agua. En particular, el agente de limpieza de vajilla, a pesar de estar exento de fosfato y blanqueador, se debía caracterizar por un buen rendimiento de limpieza, prefiriéndose un rendimiento mejorado de limpieza, por ejemplo, frente a ensuciamientos blanqueables sin causar, al mismo tiempo, un mayor daño de superficies de vidrio o cerámica. A este respecto, a los ensuciamientos blanqueables pertenecen, por ejemplo, ensuciamientos por té o colorantes vegetales, por ejemplo, de verdura o fruta.
- 50 Sorprendentemente se ha constatado que el objetivo que se ha mencionado anteriormente se puede resolver en una formulación de base basada en citrato mediante el empleo de polímeros específicos.
- 60 Un primer objeto de la presente solicitud es un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de baja alcalinidad, exento de fosfato y blanqueador, con un valor de pH (solución al 10 %; 20 °C) entre 8 y 12 que contiene:
- 65 a) del 10 al 60 % en peso de citrato
b) del 2,0 al 30 % en peso de polímero aniónico que comprende ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B,

ES 2 471 456 T3

caracterizado por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla no contiene ningún silicato.

5 Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención tienen baja alcalinidad. Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla presenta un valor de pH (solución al 10 %; 20° C) entre 9 y 11,5, preferentemente entre 9,5 y 11,5, en particular entre 10,0 y 11,0.

10 Un primer constituyente esencial de los agentes de acuerdo con la invención es el citrato. La denominación "citrato" a este respecto comprende de igual modo el ácido cítrico así como sus sales, en particular sus sales de metal alcalino.

15 Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención particularmente preferentes contienen citrato, preferentemente citrato sódico, en cantidades del 12 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 40 % en peso y en particular del 15 al 30 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del detergente para el lavado a máquina de la vajilla. El citrato o ácido cítrico han resultado particularmente eficaces frente a otros ayudantes en combinación con el copolímero aniónico en relación con la limpieza de té.

20 Algunas formulaciones ilustrativas para detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes Tablas 1a y 1 b:

Ingrediente	Formulación 1a [% en peso]	Formulación 2a [% en peso]	Formulación 3a [% en peso]	Formulación 4a [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 bis 30	de 2,0 a 30
silicato	--*	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 9 a 11,5	

Ingrediente	Formulación 1b [% en peso]	Formulación 2b [% en peso]	Formulación 3b [% en peso]	Formulación 4b [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30
fosfato	--*	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 9 a 11,5	de 9 a 11,5

¹ copolímero aniónico que comprende ácido o ácidos monocarboxílicos insaturados A y ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B

* "--" significa en esta, al igual que en todas las siguientes tablas: la formulación está exenta de este constituyente

Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención pueden contener, además de los citratos, ayudantes adicionales, en particular carbonatos o cosoportes orgánicos.

25 Es particularmente preferente el empleo de carbonato o carbonatos y/o hidrogenocarbonato o hidrogenocarbonatos, preferentemente carbonato o carbonatos de metal alcalino, de forma particularmente preferente carbonato sódico, en cantidades del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso y en particular del 15 al 30 % en peso, respectivamente en relación con el peso del detergente para el lavado a máquina de la vajilla.

30 Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención están exentos de silicato.

Algunas formulaciones ilustrativas para detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes Tablas 2a y 2b:

35

Ingrediente	Formulación 1a [% en peso]	Formulación 2a [% en peso]	Formulación 3a [% en peso]	Formulación 4a [% en peso]
citrato	de 12 bis 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 40	de 5 a 50	de 10 a 40
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 % en peso; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 9 a 11,5	de 9 a 11,5
Ingrediente	Formulación 1b [% en peso]	Formulación 2b [% en peso]	Formulación 3b [% en peso]	Formulación 4b [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 30	2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 40	de 5 a 50	de 10 a 40
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 9 a 11,5	de 9 a 11,5
¹ copolímero aniónico que comprende ácido o ácidos monocarboxílicos insaturados A y ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B				

Como cosoportes orgánicos se han de mencionar, en particular, policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, dextrinas y fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

5

Las sustancias ayudantes orgánicas útiles son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que se pueden emplear en forma del ácido libre y/o sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carbónicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo, estos son ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, azúcares ácidos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que no se haya de poner objeción a un empleo de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen, además de su efecto de soporte, típicamente también la propiedad de un componente de acidificación y, por tanto, sirven también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más suave de agentes de lavado o limpieza. En particular, en este caso se han de mencionar ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos.

15

Los fosfonatos complejantes comprenden, además del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, una serie de diferentes compuestos tales como, por ejemplo, ácido dietiltriampenta(metilenfosfónico) (DTPMP). En la presente solicitud se prefieren en particular hidroxialcan- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos, el 1-hidroxietan-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia como cosoporte. Preferentemente se emplea como sal sódica, reaccionando la sal disódica de forma neutra y la sal tetrasódica de forma alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se consideran, preferentemente, etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), dietiltriampentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Preferentemente se emplean en forma de las sales sódicas que reaccionan de forma neutra, por ejemplo como sal hexasódica de EDTMP o como sal hepta- y octa-sódica de DTPMP. A este respecto se usan como soportes de la clase de los fosfonatos preferentemente HEDP. Además, los aminoalcanofosfonatos poseen una capacidad excelente de unión a metales pesados. Por consiguiente, en particular cuando los agentes contienen también blanqueador, puede ser preferente emplear aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o mezclas de los fosfonatos mencionados.

20

25

Un detergente para el lavado a máquina de la vajilla preferente en el marco de la presente solicitud contiene uno o varios fosfonatos del grupo

30

- a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o sus sales;
- b) ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;
- c) ácido dietiltriampenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y/o sus sales;
- d) ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sus sales;

35

- e) ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o sus sales;
- f) ácido hexametilendiamintetra(metilenfosfónico) (HDTMP) y/o sus sales;
- g) ácido nitrilotri(metilenfosfónico) (NTMP) y/o sus sales.

5 Se prefieren en particular detergentes para el lavado a máquina de la vajilla que como fosfonatos contienen ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP).

Evidentemente, los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención pueden contener dos o varios fosfonatos diferentes.

10 La parte en peso de los fosfonatos en el peso total de los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentemente es del 1 al 8 % en peso, preferentemente del 1,2 al 6 % en peso y en particular del 1,5 al 4 % en peso.

15 Algunas formulaciones ilustrativas para detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes Tablas 3a y 3b:

Ingrediente	Formulación 1a [% en peso]	Formulación 2a [% en peso]	Formulación 3a [% en peso]	Formulación 4a [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

Ingrediente	Formulación 1b [% en peso]	Formulación 2b [% en peso]	Formulación 3b [% en peso]	Formulación 4b [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30	de 2,0 a 30
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

¹ copolímero aniónico que comprende ácido o ácidos monocarboxílicos insaturados A y ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B

20 Un segundo constituyente esencial de agentes de acuerdo con la invención es el polímero aniónico b), que comprende ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B. En una primera forma de realización preferente, en el caso de este polímero aniónico se trata de un copolímero aniónico que comprende ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados.

25 Otro objeto preferente de la presente solicitud es un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de baja alcalinidad, exento de fosfato, silicato y blanqueador, con un valor de pH (solución al 10 %; 20 °C) entre 8 y 12 que contiene:

- a) del 10 al 60 % en peso de citrato
- b) del 2,0 al 30 % en peso de copolímero aniónico que comprende

30 i) ácido o ácidos monocarboxílicos insaturados A
 ii) ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B.

El empleo del copolímero aniónico b) que comprende ácido o ácidos monocarboxílicos insaturados A y ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B ha resultado superior en relación con la limpieza de té conseguida con los agentes de acuerdo con la invención con respecto a homopolímeros sencillos de ácidos monocarboxílicos insaturados o copolímeros de ácidos monocarboxílicos insaturados con monómeros distintos del ácido dicarboxílico insaturado.

Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla como polímero aniónico b) contiene un copolímero que comprende

- i) del 50 al 90 % en peso de ácido o ácidos monocarboxílicos insaturados A
- ii) del 10 al 50 % en peso de ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B.

Son adecuados, en particular, copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado particularmente adecuados copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, conteniendo los copolímeros preferentes del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. La masa molecular relativa, en relación con los ácidos libres, generalmente es de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 a 50000 g/mol y en particular de 30000 a 40000 g/mol.

Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla como polímero aniónico b) contiene un copolímero que comprende

- i) del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico
- ii) del 10 al 50 % en peso de ácido maleico.

Como alternativa a los copolímeros que se han descrito anteriormente, que comprenden ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados, como polímeros aniónicos b) se pueden emplear también homopolímeros de ácidos dicarboxílicos, prefiriéndose muy en particular homopolímeros del ácido maleico.

Otro objeto preferente de la presente solicitud es un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de baja alcalinidad, exento de fosfato, silicato y blanqueador, con un valor de pH (solución al 10 %; 20 °C) entre 8 y 12, que contiene:

- a) del 10 al 60 % en peso de citrato
- b) del 2,0 al 30 % en peso de homopolímero de ácido maleico.

La masa molecular relativa de homopolímeros de ácido maleico preferentes, con respecto a los ácidos libres, es de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 4000 a 50000 g/mol y en particular de 6000 a 40000 g/mol.

Los copolímeros aniónicos b) se pueden emplear en el detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención, por ejemplo, como polvo o como solución acuosa.

La parte en peso del polímero aniónico b) en el peso total de detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentemente es del 2,0 al 20 % en peso, preferentemente del 2,5 al 15 % en peso y en particular del 2,5 al 10 % en peso.

Algunas formulaciones ilustrativas para detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes Tablas 4a a 4d:

Ingrediente	Formulación 1a [% en peso]	Formulación 2a [% en peso]	Formulación 3a [% en peso]	Formulación 4a [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 0 a 50	de 0 a 30	de 0 a 30	de 0 a 30
fosfonato	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

ES 2 471 456 T3

Ingrediente	Formulación 1b [% en peso]	Formulación 2b [% en peso]	Formulación 3b [% en peso]	Formulación 4b [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 % en peso; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

¹ polímero aniónico b) un copolímero que comprende del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 10 al 50 % en peso de ácido maleico

Ingrediente	Formulación 1c [% en peso]	Formulación 2c [% en peso]	Formulación 3c [% en peso]	Formulación 4c [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 0 a 50	de 0 a 30	de 0 a 30	de 0 a 30
fosfonato	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

Ingrediente	Formulación 1d [% en peso]	Formulación 2d [% en peso]	Formulación 3d [% en peso]	Formulación 4d [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 % en peso; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

Además de los ingredientes que se han descrito anteriormente, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener otras sustancias con actividad de lavado o limpieza, preferentemente del grupo de los tensioactivos, enzimas, disolventes orgánicos, de los inhibidores de corrosión de vidrio, inhibidores de la corrosión, fragancias o vehículos de perfume. Estos ingredientes preferentes se describen con más detalle a continuación.

Como tensioactivos no iónicos se pueden emplear, básicamente, todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Como tensioactivos no iónicos son adecuados, por ejemplo, alquilglucósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R se corresponde con un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificación de metilo, particularmente con ramificación de metilo en posición 2, con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que se refiere a una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, preferentemente a glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en de 1,2 a 1,4.

Pueden ser adecuados también tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de N-alquilo de coco-N,N-dimetilamina y óxido de N-alquilo de sebo-N,N-dihidroxietilamina y de las alcanolamidas de

ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente asciende a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de los mismos.

5 Otra clase de tensioactivos no iónicos empleados preferentemente que se emplean como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son los ésteres de alquilo de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

10 Como tensioactivos preferentes se emplean tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma. Con particular preferencia, los agentes de lavado o limpieza, en particular agentes de limpieza para el lavado a máquina de la vajilla, contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente 8 a 18 átomos de C y, como promedio, 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente tener ramificación de metilo en posición 2 o puede
15 contener restos lineales y con ramificación de metilo mezclados, tal como están presentes habitualmente en restos oxoalcohol. Sin embargo, en particular se prefieren etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de grasa de coco, palma, sebo u oleílico y, como promedio, 2 a 8 moles de OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 OE o 4 OE, alcohol C₉₋₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, así como mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ con 5 OE. Los grados indicados de etoxilación representan valores medios estadísticos que pueden corresponderse, para un producto especial, con un número entero o uno fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos estrechada (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Son ejemplos de esto alcohol de grasa
20 de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

Por tanto, con particular preferencia se emplean tensioactivos no iónicos etoxilados que se han obtenido de monohidroxicanolos C₆₋₂₀ o alquifenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 moles, preferentemente más de 15 moles y en particular más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Un tensioactivo no iónico particularmente preferente se obtiene de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), preferentemente un alcohol C₁₈ y al menos 12 moles, preferentemente al menos 15 moles y en particular al menos 20 moles de óxido de etileno. Entre estos se prefieren, en particular, los denominados "etoxilatos de intervalo estrecho".

35 Son particularmente preferentes los tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. El tensioactivo o los tensioactivos no iónicos con un punto de fusión por encima de 20 °C, preferentemente por encima de 25 °C, de forma particularmente preferente entre 25 y 60 °C y en particular entre 26,6 y 43,3 °C, es/son particularmente preferentes.

40 Los tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, de forma particularmente preferente del grupo de los alcoholes alcoxilados mixtos y, en particular, del grupo de los tensioactivos no iónicos OE-OA-OE, se emplean asimismo con particular preferencia.

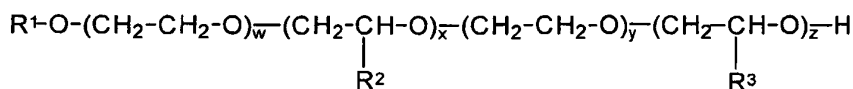
45 El tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente posee, preferentemente, unidades de óxido de propileno en la molécula. Ventajosamente, tales unidades de OP ascienden hasta el 25 % en peso, de forma particularmente preferente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico. Son tensioactivos no iónicos particularmente preferentes los monohidroxicanolos etoxilados o alquifenoles que presentan adicionalmente unidades de copolímeros de bloques de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o alquifenol de tales moléculas de tensioactivo no iónico, a este respecto, preferentemente asciende a más del 30 % en peso, de forma particularmente preferente a más del 50 % en peso y en particular a más del 70 % en peso de toda la masa molar de tales tensioactivos no iónicos. Los agentes preferentes están caracterizados por que contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno en la molécula ascienden hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico.

55 Los tensioactivos a emplear preferentemente proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos contruidos estructuralmente de forma más complicada, tales como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos de (OP/OE/OP)). Tales tensioactivos no iónicos (OP/OE/OP) además se caracterizan por un buen control de espuma.

60 Otros tensioactivos no iónicos a emplear de forma particularmente preferente con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente contienen del 40 al 70 % en peso de un combinado de polímero de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno que contiene el 75 % en peso de un polímero de bloques inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y el 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 mol de trimetilolpropano.

En el marco de la presente invención han resultado tensioactivos no iónicos particularmente preferentes los tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma, que presentan unidades alternas de óxido de etileno y óxido de alquileo. Entre los mismos a su vez se prefieren los tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, estando unidos respectivamente de uno a diez grupos OE u OA entre sí, antes de que siga un bloque de los otros grupos en cada caso. En este caso se prefieren tensioactivos no iónicos de la fórmula general



en la que R^1 se refiere a un resto alquilo o alquileo C_{6-24} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; cada grupo R^2 o R^3 independientemente entre sí está seleccionado de $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ y los índices w , x , y , z independientemente entre sí se refieren a números enteros de 1 a 6.

Los tensioactivos no iónicos preferentes de la fórmula anterior se pueden preparar mediante métodos conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R^1-OH y óxido de etileno o alquileo. El resto R^1 en la anterior fórmula puede variar dependiendo de la procedencia del alcohol. Si se emplean fuentes nativas, el resto R^1 presenta una cantidad par de átomos de carbono y, por norma general, no está ramificado, prefiriéndose los restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de grasa de coco, palma, sebo u oleílico. Los alcoholes que se pueden obtener de fuentes sintéticas son, por ejemplo, los alcoholes de Guerbet o restos con ramificación de metilo en posición 2 o lineales y con ramificación de metilo mezclados, tal como están presentes habitualmente en restos oxoalcohol. Independientemente del tipo del alcohol empleado para la preparación de los tensioactivos no iónicos contenidos en los agentes, se prefieren tensioactivos no iónicos en los que R^1 en la anterior fórmula se refiere a un resto alquilo con 6 a 24, preferentemente 8 a 20, de forma particularmente preferente 9 a 15 y en particular 9 a 11 átomos de carbono.

Como unidad de óxido de alquileo que está contenida de forma alterna con respecto a la unidad de óxido de etileno en los tensioactivos no iónicos preferentes se considera, además de óxido de propileno, en particular óxido de butileno. Pero también son adecuados otros óxidos de alquileo en los que R^2 o R^3 están seleccionados, independientemente entre sí, entre $-CH_2CH_2-CH_3$ o $-CH(CH_3)_2$. Preferentemente se emplean tensioactivos no iónicos de la anterior fórmula en los que R^2 o R^3 se refiere a un resto $-CH_3$, w y x , independientemente entre sí, a valores de 3 o 4 e y y z , independientemente entre sí, a valores de 1 o 2.

En resumen, en particular se prefieren tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo C_{9-15} con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la baja viscosidad requerida y de acuerdo con la invención se pueden emplear con particular preferencia.

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 se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo o alquileo C_{2-40} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; A , A' , A'' y A''' , independientemente entre sí, se refieren a un resto del 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 se refieren a valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x , y o z también 0, son preferentes de acuerdo con la invención.

Se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal que, de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, además de un resto R^1 que se refiere a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 22 átomos de carbono, además presentan un resto hidrocarburo R^2 lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono, refiriéndose x a valores entre 1 y 90, preferentemente a valores entre 30 y 80 y en particular a valores entre 30 y 60.

Son particularmente preferentes 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 se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado alifático con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x se refiere a valores entre 0,5 y 1,5 así como y a un valor de al menos 15.

Además se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal 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 , independientemente entre sí, se refieren a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí está seleccionado entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, sin embargo preferentemente a $-CH_3$, y x e y , independientemente entre sí, se refieren a valores entre 1 y 32, prefiriéndose en particular tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

Mediante el empleo de los tensioactivos no iónicos que se han descrito anteriormente con un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos alquilo en posición terminal, en comparación con los alcoholes grasos polialcoxilados convencionales sin grupo hidroxilo libre se puede mejorar claramente la formación de depósitos durante la limpieza a máquina de la vajilla.

5 Otros tensioactivos no iónicos que se pueden emplear preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal con la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_3]_jOR^2$, en la que R^1 y R^2 se refieren a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 a H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x a valores entre 1 y 30, k y j a valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor x es ≥ 2 , entonces cada R^3 en la fórmula anterior $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_3]_jOR^2$ puede ser diferente. R^1 y R^2 preferentemente son restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose en particular restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 se prefieren en particular H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores particularmente preferentes para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Tal como se ha descrito anteriormente, cada R^3 en la fórmula anterior puede ser diferente en caso de que x sea ≥ 2 . Por ello se puede variar la unidad de óxido de alquileo entre corchetes. Si x por ejemplo se refiere a 3, se puede seleccionar el resto R^3 para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$) que pueden estar unidas entre sí en orden, por ejemplo, (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor 3 para x en este caso se ha seleccionado a modo de ejemplo y desde luego puede ser mayor, aumentando el intervalo de variación con valores crecientes de x e incluyendo, por ejemplo, una gran cantidad de grupos (OE), combinados con una reducida cantidad de grupos (OP) o viceversa.

25 Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal particularmente preferentes de la anterior fórmula presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de tal manera que se simplifica la anterior fórmula hasta dar $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En la fórmula que se ha mencionado en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 son como se ha definido anteriormente y x se refiere a números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. Se prefieren en particular tensioactivos en los que los restos R^1 y R^2 presentan de 9 a 14 átomos de C, R^3 se refiere a H y x adopta valores de 6 a 15.

35 Las longitudes de cadena de C indicadas así como los grados de etoxilación o grados de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente representan valores medios estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o fraccionado. A causa de los procedimientos de producción, los productos comerciales de las fórmulas que se han mencionado la mayoría de las veces no consisten en un representante individual, sino en mezclas, por lo que pueden resultar tanto para las longitudes de cadena de C como para los grados de etoxilación o grados de alcoxilación valores medios y, por consiguiente, números fraccionados.

40 Evidentemente, los tensioactivos no iónicos que se han mencionado anteriormente se pueden emplear no solamente como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. A este respecto se denominan mezclas de tensioactivos no las mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad se incluyen en una de las fórmulas generales que se han mencionado anteriormente, sino más bien aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos que se pueden describir mediante varias de las fórmulas generales que se han mencionado anteriormente.

45 La parte en peso del tensioactivo no iónico en el peso total del detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención en una forma de realización preferente está entre el 0,1 y el 15 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 8 % en peso y en particular entre el 1,0 y el 6 % en peso.

50 Algunas formulaciones ilustrativas para agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes Tablas 5a a 5d:

Ingrediente	Formulación 1a [% en peso]	Formulación 2a [% en peso]	Formulación 3a [% en peso]	Formulación 4a [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 0 a 50	de 0 a 30	de 0 a 30	de 0 a 30
fosfonato	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8
tensioactivo no iónico	de 0,1 a 15	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--

ES 2 471 456 T3

Ingrediente	Formulación 1a [% en peso]	Formulación 2a [% en peso]	Formulación 3a [% en peso]	Formulación 4a [% en peso]
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12
Ingrediente	Formulación 1b [% en peso]	Formulación 2b [% en peso]	Formulación 3b [% en peso]	Formulación 4b [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
tensioactivo no iónico	de 0,1 a 15	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

¹ polímero aniónico b) un copolímero que comprende del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 10 al 50 % en peso de ácido maleico

Ingrediente	Formulación 1c [% en peso]	Formulación 2c [% en peso]	Formulación 3c [% en peso]	Formulación 4c [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 0 a 50	de 0 a 30	de 0 a 30	de 0 a 30
fosfonato	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8
tensioactivo no iónico	de 0,1 a 15	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12
Ingrediente	Formulación 1d [% en peso]	Formulación 2d [% en peso]	Formulación 3d [% en peso]	Formulación 4d [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
tensioactivo no iónico	de 0,1 a 15	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

Como otro constituyente, los detergentes para la vajilla de acuerdo con la invención pueden contener una enzima o enzimas. A esto pertenecen, en particular, proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas así como, preferentemente, sus mezclas. Estas enzimas en principio son de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles variantes mejoradas para el empleo en agentes de lavado o limpieza que se emplean correspondientemente con preferencia. Los agentes de lavado o limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales del 1×10^6 al 5 % en peso en relación con la proteína activa. La

concentración de proteína se puede determinar con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo, el procedimiento de BCA o el procedimiento de biuret.

5 Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo subtilisina. Son ejemplos de esto las subtilisinas BPN' y Carlsberg así como sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas a asignar a las subtilisinas, sin embargo, ya no a las subtilisinas en el sentido más riguroso termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

10 Son ejemplos de amilasas que se pueden emplear de acuerdo con la invención las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como perfeccionamientos mejorados para el empleo en agentes de lavado y limpieza de las amilasas que se han mencionado anteriormente. Además, con este fin se ha de destacar la α -amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrin-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

15 De acuerdo con la invención se pueden emplear además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también para generar a partir de precursores adecuados perácidos *in situ*. A esto pertenecen, por ejemplo, las lipasas obtenibles originalmente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o perfeccionadas, en particular aquellas con la sustitución de aminoácido D96L.

20 Además se pueden emplear enzimas que se compilan en el término hemicelulasas. A esto pertenecen, por ejemplo, mananasas, xantanliasas, pectinliasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xilogluconasas (=xilanasas), pululanasas y β -glucanasas.

25 Para aumentar el efecto de blanqueo se pueden emplear, de acuerdo con la invención, oxidorreductasas, por ejemplo, oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, poilfenoloxidasas). Ventajosamente se añaden además preferentemente compuestos orgánicos, de forma particularmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas para intensificar (potenciadores) la actividad de las respectivas oxidorreductasas o para garantizar (mediadores) en caso de potenciales redox muy diferentes entre las enzimas oxidantes y los ensuciamientos el flujo
30 de electrones.

Una proteína y/o enzima se puede proteger en particular durante el almacenamiento frente a daños tales como, por ejemplo, inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo, por influencias físicas, oxidación o escisión
35 proteolítica. Con la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas se prefiere en particular una inhibición de la proteólisis, en particular cuando los agentes contienen también proteasas. Los agentes de lavado o limpieza pueden contener con este fin estabilizantes; la facilitación de tales agentes representa una forma de realización preferente de la presente invención.

40 Las proteasas y amilasas con actividad de lavado o limpieza por norma general no se facilitan en forma de la proteína pura, sino más bien en forma de preparaciones estabilizadas con capacidad de almacenamiento y transporte. A estas preparaciones preconfeccionadas pertenecen, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o en particular con agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posibles, pobres en agua y/o mezcladas con estabilizantes u
45 otros coadyuvantes.

Como alternativa, las enzimas tanto para la forma de presentación sólida como para la líquida se pueden encapsular, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que las enzimas están encerradas como en un gel solidificado o en aquellas del tipo núcleo-envuelta, en las que un núcleo que contiene
50 enzima está revestido con una capa de protección impermeable a agua, aire y/o agentes químicos. En capas depositadas encima pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo, estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, agentes blanqueadores o colorantes. Tales cápsulas se aplican según métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación con agitación o rodillo o en procesos de lecho fluidizado. Ventajosamente, tales granulados, por ejemplo mediante aplicación de formadores de película poliméricos, forman
55 poco polvo y, a causa del revestimiento, son estables en almacenamiento.

Además es posible confeccionar dos o varias enzimas conjuntamente, de tal manera que un único granulado presente varias actividades enzimáticas.

60 Un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferente está caracterizado por que el detergente para la vajilla, con respecto a su peso total, contiene una preparación o preparaciones enzimáticas en cantidades del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso.

65 Como se puede ver de las anteriores explicaciones, la proteína enzimática forma solo una fracción del peso total de preparaciones enzimáticas habituales. Las preparaciones de proteasa y amilasa empleadas preferentemente de

ES 2 471 456 T3

acuerdo con la invención contienen entre el 0,1 y el 40 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 30 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,4 y el 20 % en peso y en particular entre el 0,8 y el 10 % en peso de la proteína enzimática.

5 Un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención particularmente preferente comprende:

- a) del 10 al 40 % en peso de citrato
- b) del 2,0 al 10 % en peso de copolímero aniónico que comprende

10

- i) ácido acrílico
- ii) ácido maleico

15

- c) del 1 al 8 % en peso de fosfonato
- d) del 0,2 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico
- e) del 0,1 al 8 % en peso de preparación o preparaciones enzimáticas.

Otro detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención particularmente preferente comprende:

20

- a) del 10 al 40 % en peso de citrato
- b) del 2,0 al 10 % en peso de homopolímero de ácido maleico
- c) del 1 al 8 % en peso de fosfonato
- d) del 0,2 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico

25

- e) del 0,1 al 8 % en peso de preparación o preparaciones enzimáticas

Algunas otras formulaciones ilustrativas para detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes Tablas 6a a 6d:

Ingrediente	Formulación 1a [% en peso]	Formulación 2a [% en peso]	Formulación 3a [% en peso]	Formulación 4a [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 0 a 50	de 0 a 30	de 0 a 30	de 0 a 30
fosfonato	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8
tensioactivo no iónico	de 0 a 15	de 0 a 15	de 0 a 8	de 0 a 8
preparación o preparaciones enzimáticas	de 0,1 a 12	de 0,1 a 12	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

Ingrediente	Formulación 1b [% en peso]	Formulación 2b [% en peso]	Formulación 3b [% en peso]	Formulación 4b [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
tensioactivo no iónico	de 0,1 a 15	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
preparación o preparaciones enzimáticas	de 0,1 a 12	de 0,1 a 12	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

30

ES 2 471 456 T3

Ingrediente	Formulación 1b [% en peso]	Formulación 2b [% en peso]	Formulación 3b [% en peso]	Formulación 4b [% en peso]
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12
Ingrediente	Formulación 1c [% en peso]	Formulación 2c [% en peso]	Formulación 3c [% en peso]	Formulación 4c [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 0 a 50	de 0 a 30	de 0 a 30	de 0 a 30
fosfonato	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8
tensioactivo no iónico	de 0 a 15	de 0 a 15	de 0 a 8	de 0 a 8
preparación o preparaciones enzimáticas	de 0,1 a 12	de 0,1 a 12	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12
Ingrediente	Formulación 1d [% en peso]	Formulación 2d [% en peso]	Formulación 3d [% en peso]	Formulación 4d [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
tensioactivo no iónico	de 0,1 a 15	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
preparación o preparaciones enzimáticas	de 0,1 a 12	de 0,1 a 12	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
Fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12
¹ polímero aniónico b) un copolímero que comprende del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 10 al 50 % en peso de ácido maleico				

Se constató que se puede mejorar el rendimiento de limpieza de detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención mediante la adición de disolventes orgánicos.

5 Estos disolventes orgánicos proceden, por ejemplo, de los grupos de los mono-alcoholes, dioles, trioles o polioles, de los éteres, ésteres y/o las amidas. A este respecto son particularmente preferentes disolventes orgánicos que son solubles en agua, siendo disolventes "solubles en agua" en el sentido de la presente solicitud los disolventes que a temperatura ambiente son completamente miscibles con agua, es decir, sin lagunas de miscibilidad.

10 Los disolventes orgánicos que se pueden emplear en los agentes de acuerdo con la invención proceden preferentemente del grupo de los alcoholes mono- o polihidroxílicos, alcanolaminas o glicoléteres, siempre que sean miscibles con agua en el intervalo de concentraciones indicado. Preferentemente, los disolventes se seleccionan de etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerol, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, metiléter de etilenglicol, etiléter de etilenglicol, propiléter de etilenglicol, mono-n-butiléter de etilenglicol, metiléter de dietilenglicol, etiléter de di-etilenglicol, metil-, etil- o propiléter de propilenglicol, metil- o etiléter de dipropilenglicol,

15

metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butiléter así como mezclas de estos disolventes.

5 Han resultado particularmente eficaces en vista del rendimiento de limpieza y aquí a su vez en relación con el rendimiento de limpieza en ensuciamientos blanqueables, en particular en ensuciamientos de té, los disolventes orgánicos del grupo de las aminas orgánicas y/o de las alcanolaminas.

10 Como aminas orgánicas se prefieren, en particular, las alquilaminas primarias y secundarias, las alquilenaminas así como mezclas de estas aminas orgánicas. Al grupo de las alquilaminas primarias preferentes pertenecen monometilamina, monoetilamina, monopropilamina, monobutilamina, monopentilamina y ciclohexilamina. Al grupo de las alquilaminas secundarias preferentes pertenece, en particular, dimetilamina.

15 Son alcanolaminas preferentes, en particular, las alcanolaminas primarias, secundarias y terciarias así como sus mezclas. Son alcanolaminas primarias particularmente preferentes monoetanolamina (2-aminoetanol, MEA), monoisopropanolamina, dietiletanolamina (2-(dietilamino)-etanol). Son alcanolaminas secundarias particularmente preferentes dietanolamina (2,2'-iminodietanol, DEA, bis(2-hidroxi-etil)amina), N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, diisopropilamina y morfolina. Son alcanolaminas terciarias particularmente preferentes trietanolamina y triisopropanolamina.

20 Se prefieren de acuerdo con la invención en particular productos de combinación caracterizados por que contienen un disolvente orgánico, tratándose en el caso del disolvente orgánico de una amina orgánica y/o una alcanolamina, preferentemente de monoetanolamina.

25 Otro objeto de la presente solicitud es un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención, caracterizado por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla con respecto a su peso total contiene amina orgánica y/o una alcanolamina, preferentemente etanolamina, en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 8 % en peso y en particular del 1,0 al 6 % en peso.

30 Estos detergentes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen disolvente preferentemente están presentes en forma líquida.

35 Un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención líquido particularmente preferente comprende

- a) del 10 al 40 % en peso de citrato
- b) del 2,0 al 10 % en peso de copolímero aniónico que comprende

- 40 i) ácido acrílico
- ii) ácido maleico

- c) del 1 al 8 % en peso de fosfonato
- d) del 0,1 al 6 % en peso de alcanolamina
- e) del 0,2 al 10 % en peso del tensioactivo no iónico
- 45 f) del 0,1 al 8 % en peso de preparación o preparaciones enzimáticas

Otro detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención líquido particularmente preferente comprende

- 50 a) del 10 al 40 % en peso de citrato
- b) del 2,0 al 10 % en peso de homopolímero de ácido maleico
- c) del 1 al 8 % en peso de fosfonato
- d) del 0,5 al 8 % en peso de disolvente orgánico
- e) del 0,2 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico
- 55 f) del 0,1 al 8 % en peso de preparación o preparaciones enzimáticas

Algunas formulaciones ilustrativas para agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes Tablas 7a a 7d:

Ingrediente	Formulación 1a [% en peso]	Formulación 2a [% en peso]	Formulación 3a [% en peso]	Formulación 4a [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 0 a 50	de 0 a 30	de 0 a 30	de 0 a 30
fosfonato	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8

ES 2 471 456 T3

Ingrediente	Formulación 1a [% en peso]	Formulación 2a [% en peso]	Formulación 3a [% en peso]	Formulación 4a [% en peso]
tensioactivo no iónico	de 0 a 15	de 0 a 15	de 0 a 8	de 0 a 8
preparación o preparaciones enzimáticas	de 0 a 12	de 0 a 12	de 0 a 8	de 0 a 8
disolvente orgánico	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

Ingrediente	Formulación 1b [% en peso]	Formulación 2b [% en peso]	Formulación 3b [% en peso]	Formulación 4b [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
copolímero aniónico ¹	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
tensioactivo no iónico	de 0,1 a 15	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
preparación o preparaciones enzimáticas	de 0,1 a 12	de 0,1 a 12	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
disolvente orgánico	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

¹ polímero aniónico b) un copolímero que comprende del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 10 al 50 % en peso de ácido maleico

Ingrediente	Formulación 1c [% en peso]	Formulación 2c [% en peso]	Formulación 3c [% en peso]	Formulación 4c [% en peso]
cittrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 0 a 50	de 0 a 30	de 0 a 30	de 0 a 30
fosfonato	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8	de 0 a 8
tensioactivo no iónico	de 0 a 15	de 0 a 15	de 0 a 8	de 0 a 8
preparación o preparaciones enzimáticas	de 0 a 12	de 0 a 12	de 0 a 8	de 0 a 8
disolvente orgánico	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

Ingrediente	Formulación 1d [% en peso]	Formulación 2d [% en peso]	Formulación 3d [% en peso]	Formulación 4d [% en peso]
citrato	de 12 a 50	de 15 a 40	de 12 a 50	de 15 a 40
homopolímero de ácido maleico	de 2,0 a 20	de 2,0 a 20	de 2,5 a 10	de 2,5 a 10
carbonato	de 5 a 50	de 10 a 30	de 5 a 50	de 10 a 30
fosfonato	de 1 a 8	de 1 a 8	de 1,2 a 6	de 1,2 a 6
tensioactivo no iónico	de 0,1 a 15	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
preparación o preparaciones enzimáticas	de 0,1 a 12	de 0,1 a 12	de 0,5 a 8	de 0,5 a 8
disolvente orgánico	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8	de 0,1 a 15	de 0,5 a 8
silicato	--	--	--	--
fosfato	--	--	--	--
blanqueador	--	--	--	--
misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12	de 8 a 12

5 Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención pueden estar presentes en las formas de confección conocidas por el experto, es decir, por ejemplo, en forma sólida o líquida, pero también como combinación de formas de presentación sólidas y líquidas.

10 Como formas de presentación sólidas son adecuados, en particular, polvos, granulados, extrudados o compactados, en particular pastillas. Las formas de presentación líquidas a base de agua y/o disolventes orgánicos pueden estar presentes de forma espesada, en forma de geles.

15 Los agentes de acuerdo con la invención se pueden confeccionar como productos monofásicos o polifásicos. Se prefieren en particular detergentes para el lavado a máquina de la vajilla con una, dos o tres o cuatro fases. Se prefieren en particular detergentes para el lavado a máquina de la vajilla, caracterizados por que están presentes en forma de una unidad de dosificación prefabricada con dos o más fases.

20 Las fases individuales de agentes polifásicos pueden presentar estados de agregación iguales o diferentes. En particular se prefieren detergentes para el lavado a máquina de la vajilla que presentan al menos dos fases sólidas diferentes y/o al menos dos fases líquidas y/o al menos una fase sólida y al menos una líquida. Son particularmente preferentes en particular pastillas bi- o polifásicas, por ejemplo pastillas bifásicas, en particular pastillas de dos capas con cavidad y un cuerpo de moldeo situado en la cavidad.

25 Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención se pre-confeccionan preferentemente hasta dar unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden, preferentemente, la cantidad necesaria para un ciclo de limpieza de sustancias con actividad de lavado o limpieza. Las unidades de dosificación preferentes presentan un peso entre 12 y 30 g, preferentemente entre 14 y 26 g y en particular entre 15 y 22 g.

30 El volumen de las unidades de dosificación que se han mencionado anteriormente así como su forma espacial están seleccionados con particular preferencia de tal manera que queda garantizada una capacidad de dosificación de las unidades preconfeccionadas a través de la cámara de dosificación de un lavavajillas. Por tanto, el volumen de la unidad de dosificación preferentemente está entre 10 y 35 ml, preferentemente entre 12 y 30 ml y en particular entre 15 y 25 ml.

35 Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención, en particular las unidades de dosificación prefabricadas, presentan con particular preferencia una envoltura soluble en agua.

40 Para facilitar la descomposición de cuerpos de moldeo prefabricados es posible incluir en estos agentes coadyuvantes de desintegración, los denominados disgregantes de pastillas, para acortar los tiempos de descomposición.

45 Estas sustancias que, a causa de su efecto, se denominan también "disgregantes", aumentan con la entrada de agua su volumen, pudiéndose ampliar por un lado el volumen propio (hinchamiento), pudiéndose generar por otro lado también, a través de la liberación de gases, una presión que hace que la pastilla se descomponga en partículas más pequeñas. Son coadyuvantes de desintegración conocidos desde hace tiempo, por ejemplo, sistemas de carbonato/ácido cítrico, pudiéndose emplear también otros ácidos orgánicos. Los coadyuvantes de desintegración

que se hinchan son, por ejemplo, polímeros sintéticos tales como polivinilpirrolidona (PVP) o polímeros naturales o sustancias naturales modificadas, tales como celulosa y almidón y sus derivados, alginatos o derivados de caseína.

5 Preferentemente se emplean coadyuvantes de desintegración en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso y en particular del 4 al 6 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del agente que contiene coadyuvante de desintegración.

10 Como agentes de desintegración preferentes se usan agentes de desintegración a base de celulosa, de tal manera que los agentes de lavado o limpieza preferentes contienen un agente de desintegración de este tipo a base de celulosa en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso y en particular del 4 al 6 % en peso. La celulosa empleada como coadyuvante de desintegración se emplea preferentemente no en forma de partículas finas, sino que antes de la adición mediante mezcla a las pre-mezclas a prensar se convierte en una forma más gruesa, por ejemplo se granula o se compacta. Los tamaños de partícula de tales agentes de desintegración la mayoría de las veces se encuentran por encima de 200 µm, preferentemente al menos el 90 % en peso entre 300 y 1600 µm y en particular al menos el 90 % en peso entre 400 y 1200 µm.

15 Los coadyuvantes de desintegración preferentes, preferentemente un coadyuvante de desintegración a base de celulosa, preferentemente en forma granular, cogramular o compactada, están contenidos en los agentes que contienen agente de desintegración en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso y en particular del 4 al 6 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del agente que contiene agente de desintegración.

20 De acuerdo con la invención preferentemente además se pueden emplear sistemas efervescentes que generan gas como coadyuvantes de desintegración de pastilla. Sin embargo, los sistemas efervescentes preferentes consisten al menos en dos constituyentes que reaccionan entre sí formando gas, por ejemplo, de carbonato y/o hidrogenocarbonato de metal alcalino así como un agente de acidificación que es adecuado para liberar de las sales de metal alcalino en solución acuosa dióxido de carbono. Un agente de acidificación que de las sales de metal alcalino en solución acuosa libera dióxido de carbono es, por ejemplo, el ácido cítrico.

25 Las combinaciones de principios activos que se han descrito anteriormente son particularmente adecuadas para la limpieza de vajilla en procedimientos de lavado a máquina de la vajilla. Otro objeto de la presente solicitud es un procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas con empleo de un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención, introduciéndose mediante dosificación los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentemente al atravesar un programa de lavado de vajilla, antes del comienzo del ciclo de lavado principal o en el transcurso del ciclo de lavado principal en el espacio interno de un lavavajillas. La introducción por dosificación o la entrada del agente de acuerdo con la invención en el espacio interno del lavavajillas se puede realizar manualmente, sin embargo, preferentemente se dosifica el agente a través de la cámara de dosificación del lavavajillas al espacio interno del lavavajillas. En el transcurso del procedimiento de limpieza preferentemente no se dosifica más agente ablandador de agua ni más agente de aclarado al espacio interno del lavavajillas. Un kit para un lavavajillas que comprende

- a) un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención;
- b) una instrucción que indica al consumidor que se tiene que usar el detergente para el lavado a máquina de la vajilla sin adición de un agente de aclarado y/o una sal de ablandamiento es otro objeto de la presente solicitud.

45 Los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención muestran sus propiedades ventajosas de limpieza y secado en particular también en procedimientos de limpieza a baja temperatura. Por tanto, los procedimientos preferentes para el lavado de la vajilla con empleo de agentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que los procedimientos para el lavado de la vajilla se llevan a cabo con una temperatura de baño por debajo de 60 °C, preferentemente por debajo de 50 °C.

50 Tal como se ha descrito al principio, los agentes de acuerdo con la invención frente a los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla convencionales se caracterizan por una limpieza mejorada de té. Otro objeto de la presente solicitud, por tanto, es el uso de un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención para la mejora de la limpieza de té durante el lavado a máquina de la vajilla.

Ejemplos

60 I. En un procedimiento de lavado a máquina de la vajilla se lavó vajilla ensuciada en un lavavajillas (Miele G 698) con una dureza de agua de 21 °dH y una temperatura de 50 °C con 42,5 g/ml de los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla indicados en la siguiente tabla.

ES 2 471 456 T3

Ingrediente	V1	V2	V3	V4	E1	E2	E3
	Indicación en % en peso						
tripolifosfato de potasio	18	--	--	--	--	--	--
silicato		18					
citrato sódico	--	--	18	18	18	18	18
homopolímero de ácido acrílico	--	--	--	2,0	--	--	--
copolímero aniónico ¹	--	--	--	--	2,8	4,5	6,9
sulfopolímero ²	4,2	--	--	--	--	--	--
sulfopolímero ³	--	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
carbonato sódico	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
HEDP	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
tensioactivo no iónico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
preparación de proteasa	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
preparación de amilasa	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
alcanolamina	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
agua, misc	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %; 20 °C)	10,3	10,6	10,5	10,4	10,4	10,4	10,3

¹ copolímero aniónico que comprende

- i) ácido o ácidos monocarboxílicos insaturados A
- ii) ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B.

² copolímero que contiene ácido sulfónico que comprende

- i) ácido o ácidos carboxílicos insaturados
- ii) monómero o monómeros que contiene o contienen grupos ácido sulfónico insaturados

³ copolímero que contiene ácido sulfónico modificado de forma hidrófoba que comprende

- i) ácido o ácidos carboxílicos insaturados
- ii) monómero o monómeros que contiene o contienen grupos ácido sulfónico insaturados
- iii) otro u otros monómeros no ionógenos

5 Se valoró el rendimiento de limpieza de los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla mediante el método de IKW. Los resultados están indicados en la siguiente tabla (los valores indicados se obtienen como valores medios de 3 ensayos).

Rendimiento de limpieza	V1	V2	V3	V4	E1	E2	E3
Té	3,9	0,2	1,7	0,3	4,1	4,3	4,2
Almidón	9,1	7,7	9,0	7,7	9,1	9,1	9,4
Carne picada	10,0	9,5	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
(escala de valoración de rendimiento de limpieza: 10 = ninguna contaminación a 0 = intensa contaminación)							

10 II. En un procedimiento de lavado a máquina de la vajilla se lavó vajilla ensuciada en un lavavajillas (Miele G 698) con una dureza de agua de 21 °dH y una temperatura de 50 °C con 41 g/ml de los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla indicados en la siguiente tabla.

ES 2 471 456 T3

Ingrediente	V1	E1
	indicaciones en % en peso	
citrato sódico	8,0	8,0
homopolímero de ácido acrílico	12	--
homopolímero de ácido maleico	--	12
sulfopolímero	9,5	9,5
carbonato sódico	5,0	5,0
hidróxido de potasio	9,5	9,5
HEDP	1,5	1,5
tensioactivo no iónico	2,0	2,0
preparación de proteasa	2,4	2,4
preparación de amilasa	0,6	0,6
1,2-propilenglicol	5,6	5,6
agua, misc	hasta 100	hasta 100
pH (solución al 10 %, 20 °C)	10,4	10,4

Se valoró el rendimiento de limpieza de los detergentes para el lavado a máquina de la vajilla mediante el método de IKW. Los resultados están indicados en la siguiente tabla (los valores indicados resultan como valores medios de 5 ensayos)

5

Rendimiento de limpieza	V1	E1
Té	0,2	2,0
(escala de valoración de rendimiento de limpieza: 10 = ninguna contaminación a 0 = intensa contaminación)		

REIVINDICACIONES

- 5 1. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de baja alcalinidad, exento de fosfato y blanqueador, con un valor de pH (solución al 10 %; 20 °C) entre 8 y 12 que contiene:
- a) del 10 al 60 % en peso de citrato
 - b) del 2,0 al 30 % en peso de polímero aniónico que comprende ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados, caracterizado por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla no contiene silicato.
- 10 2. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla presenta un valor de pH (20 °C) entre 9 y 11,5, preferentemente entre 9,5 y 11,5.
- 15 3. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla, en relación con su peso total, contiene del 12 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 40 % en peso y en particular del 15 al 30 % en peso de citrato.
- 20 4. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla como polímero aniónico b) contiene un copolímero que comprende
- i) ácido o ácidos monocarboxílicos insaturados A, preferentemente del 50 al 90 % en peso de ácido o ácidos monocarboxílicos insaturados A, en particular ácido acrílico
 - ii) ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B, preferentemente del 10 al 50 % en peso de ácido o ácidos dicarboxílicos insaturados B, en particular ácido maleico.
- 25 5. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla como polímero aniónico b) presenta un homopolímero de ácido maleico, preferentemente con una masa molecular relativa, en relación con ácidos libres, entre 2000 y 70000 g/mol, preferentemente de 4000 a 50000 g/mol y en particular de 6000 a 40000 g/mol.
- 30 6. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla, en relación con su peso total, contiene del 2,0 al 20 % en peso, preferentemente del 2,5 al 15 % en peso y en particular del 2,5 al 10 % en peso del polímero aniónico b).
- 35 7. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el detergente para el lavado a máquina de la vajilla, en relación con su peso total, contiene disolvente orgánico en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 al 12 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 10 % en peso y en particular del 2,0 al 8 % en peso, preferentemente amina orgánica y/o una alcanolamina, preferentemente etanolamina, en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, ventajosamente del 0,2 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 8 % en peso y en particular del 1,0 al 6 % en peso.
- 40 8. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el detergente para la vajilla, en relación con su peso total, contiene tensioactivo no iónico en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 8 % en peso y en particular del 1,0 al 6 % en peso.
- 45 9. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el detergente para la vajilla, en relación con su peso total, contiene preparaciones enzimáticas en cantidades del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso.
- 50 10. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de baja alcalinidad de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes con un valor de pH (solución al 10 %; 20 °C) entre 8 y 12 que contiene
- a) del 10 al 40 % en peso de citrato
 - b) del 2,0 al 10 % en peso de copolímero aniónico que comprende
- 60
 - i) ácido acrílico
 - ii) ácido maleico
- c) del 1 al 8 % en peso de fosfonato
 - d) del 0,2 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico
 - e) del 0,1 al 8 % en peso de preparación o preparaciones enzimáticas.
- 65

11. Detergente para el lavado a máquina de la vajilla de baja alcalinidad de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes con un valor de pH (solución al 10 %; 20 °C) entre 8 y 12 que contiene
- 5
- a) del 10 al 40 % en peso de citrato
 - b) del 2,0 al 10 % en peso de homopolímero de ácido maleico
 - c) del 1 al 8 % en peso de fosfonato
 - d) del 0,2 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico
 - e) del 0,1 al 8 % en peso de preparación o preparaciones enzimáticas
- 10
12. Procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas con empleo de un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que el procedimiento de lavado de vajilla se lleva a cabo a una temperatura de baño por debajo de 60 °C.
- 15
14. Uso de un detergente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes para la mejora de la limpieza de té durante el lavado a máquina de la vajilla.