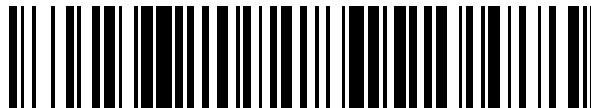


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 513 090**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2005 E 05700758 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 1711589**

54 Título: **Agente de lavado para vajilla a máquina**

30 Prioridad:

04.02.2004 DE 102004005344

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

24.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEGELOW, ULRICH;
JEKEL, MAREN;
NITSCH, CHRISTIAN y
KESSLER, ARND**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 513 090 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

Agente de lavado para vajilla a máquina

5 Esta solicitud se refiere a agentes de lavado o agente de limpieza. En particular esta solicitud se refiere a agentes de lavado o agente de limpieza que contienen polímeros y tensioactivos.

10 Hoy en día se exigen con frecuencia más requisitos en cuanto a la vajilla lavada a máquina que en cuanto a la vajilla lavada a mano. De este modo se valora también como incorrecta una vajilla limpiada completamente de restos de comida cuando después del lavado de vajilla a máquina presenta aún manchas blanquecinas debido a la dureza del agua u otras sales minerales, que proceden de gotas de agua secadas por falta de humectantes.

15 Para obtener una vajilla sin manchas y con un brillo transparente, se utilizan por lo tanto hoy en día con éxito abrillantadores. La adición de abrillantadores al final del programa de lavado se ocupa de que el agua escurra de la manera más completa posible del material de lavado, de modo que las diferentes superficies brillen íntegramente y sin residuos al final del programa de lavado.

20 La limpieza a máquina de vajilla en lavavajillas domésticos comprende habitualmente una etapa de prelavado, una etapa de lavado principal y una etapa de aclarado, que se interrumpen por etapas de lavado intermedias. En la mayoría de las máquinas, la etapa de prelavado se activa para vajilla muy sucia, pero sólo se selecciona por el consumidor en casos excepcionales, de modo que en la mayoría de las máquinas se llevan a cabo una etapa de lavado principal, una etapa de lavado intermedia con agua limpia y una etapa de aclarado. La temperatura de la etapa de lavado principal varía a este respecto en función del tipo de máquina y de la elección de la fase de programa entre 40 y 65 °C. En la etapa de aclarado se añaden abrillantadores, desde un depósito dosificador, en la máquina, que habitualmente contienen tensioactivos no iónicos como constituyente principal. Tales abrillantadores se encuentran en forma líquida y se describen ampliamente en el estado de la técnica. Su objetivo consiste principalmente en evitar manchas de cal e incrustaciones sobre la vajilla lavada. Además de agua y tensioactivos no iónicos de espumación débil, estos abrillantadores contienen con frecuencia también hidrótopos, agentes de ajuste de pH tales como ácido cítrico o polímeros inhibidores de la incrustación.

30 Por el documento EP-B1 0 197 434 (Henkel) se conocen abrillantadores líquidos que contienen éteres mixtos como tensioactivos no iónicos. En el lavavajillas se limpia una pluralidad de diferentes materiales (vidrio, metal, plata, plástico, porcelana). Esta diversidad de materiales debe mojarse de la manera más adecuada posible en la etapa de aclarado. Las formulaciones de abrillantador, que contienen como componente tensioactivo exclusivamente éteres mixtos, no cumplen estos requisitos o sólo en pequeña medida, de modo que el efecto de aclarado o de secado no es satisfactorio en particular en superficies de plástico.

40 El tanque de almacenamiento en el lavavajillas tiene que rellenarse a intervalos regulares con abrillantador, siendo suficiente una carga, en función del tipo de máquina, para de 10 a 50 etapas de lavado. Si se olvida rellenar el tanque, entonces, en particular los vasos tienen mal aspecto debido a manchas de cal e incrustaciones. En el estado de la técnica existen por lo tanto algunas propuestas de solución para integrar un abrillantador en el agente de limpieza para el lavado de vajilla a máquina. Estas propuestas de solución están relacionadas con la forma de oferta del cuerpo moldeado compacto.

45 De este modo, la solicitud de patente europea EP-A-0 851 024 (Unilever) describe pastillas de agente de limpieza de dos capas, cuya primera capa contiene blanqueador de peróxido, ayudante y enzima, mientras que la segunda capa contiene agente de acidificación y un medio continuo con un punto de fusión entre 55 y 70 °C así como inhibidores de la incrustación. Mediante el medio continuo de alto punto de fusión se liberarán de manera retardada el / los ácido(s) e inhibidor(es) de la incrustación y se provocará un efecto de aclarado. En este documento no se mencionan agentes de lavado para vajilla a máquina en polvo o sistemas de aclarado que contienen tensioactivos.

50 Otros agentes de lavado para vajilla a máquina con función de aclarado se conocen por los documentos WO 99 / 05248 y EP 1321509.

55 El objetivo de la presente invención ha sido el de proporcionar agentes de lavado para vajilla a máquina que contienen blanqueador con función de aclarado que, con respecto a las propiedades técnicas de aplicación proporcionan resultados al menos iguales que los abrillantadores habituales en el mercado y que además aportan ventajas de rendimiento adicionales. A este respecto los nuevos agentes de lavado para vajilla a máquina desplegarán su poder de limpieza y de aclarado independientemente de la forma de preparación, en particular sin la adición de aditivos de alto punto de fusión. Además, los nuevos agentes de lavado para vajilla a máquina se caracterizarán por una capacidad de almacenamiento y procesabilidad mejoradas con respecto a los agentes convencionales.

65 Se descubrió ahora que los agentes de limpieza que contienen blanqueador proporcionan unos resultados de limpieza y de aclarado por encima del promedio, que como constituyentes adicionales están contenidos

determinados tensioactivos no iónicos y polímeros con unidades monoméricas con carga positiva, encontrándose en estos agentes los tensioactivos no iónicos y los polímeros mencionados en una relación en peso determinada.

Por lo tanto, es objeto de la presente solicitud un agente de lavado para vajilla sólido a máquina, que contiene

- a) del 1 al 40 % en peso de blanqueador,
b) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo(s) no iónico(s) de fórmula general



que además de un resto R^1 , que representa restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 20 átomos de carbono, presentan además un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono R^2 , que se encuentra adyacente a un grupo intermedio monohidroxilado $-CH_2CH(OH)-$ y en los que x representa valores entre 1 y 40;

- c) del 0,01 al 10 % en peso de al menos un polímero con un peso molecular de 2000 g mol^{-1} o superior, que presenta al menos una carga positiva,

caracterizado por que la relación en peso del componente b) con respecto al componente c) asciende a entre 25:1 y 100:1, preferentemente entre 30:1 y 80:1 y en particular entre 35:1 y 75:1.

Un primer constituyente esencial de los agentes de lavado para vajilla sólidos a máquina de acuerdo con la invención es el blanqueador. Entre los compuestos que sirven como blanqueador, que liberan H_2O_2 en agua, tienen una especial importancia el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros blanqueadores útiles son por ejemplo peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales perácidas que proporcionan H_2O_2 o perácidos, tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftaloiminoperácido o diácido diperdodecanoico. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener también blanqueadores del grupo de los blanqueadores orgánicos. Blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, tales como por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos especialmente los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, tales como ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxycaproico [ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxycarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxifálticos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaproico).

Como blanqueador en las dispersiones de acuerdo con la invención pueden utilizarse también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales que liberan cloro o bromo adecuados se tienen en cuenta por ejemplo N-bromoamidas y N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo ácido tricloroisocianúrico, ácido tribromisocianúrico, ácido dibromisocianúrico y/o ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sales de los mismos con cationes tales como potasio y sodio. Así mismo son adecuados compuestos de hidantoína tales como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

Los agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención, caracterizados por que contienen del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2,5 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 3,5 al 20 % en peso y en particular del 5 al 15 % en peso de blanqueador, preferentemente percarbonato de sodio, se prefieren especialmente en el contexto de la presente solicitud.

El contenido en oxígeno activo de los agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención asciende, en cada caso con respecto al peso total del agente de lavado para vajilla, preferentemente a entre el 0,4 y el 10 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,5 y el 8 % en peso y en particular entre el 0,6 y el 5 % en peso. De manera especialmente preferente los agentes de lavado para vajilla sólidos procesados presentan un contenido en oxígeno activo por encima del 0,3 % en peso, preferentemente por encima del 0,7 % en peso, de manera especialmente preferente por encima del 0,8 % en peso y en particular por encima del 1,0 % en peso.

Un segundo constituyente esencial de los agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención es el tensioactivo no iónico. Tal como se describió al principio, los agentes de acuerdo con la invención contienen entre el 2 y el 8 % en peso de tensioactivo(s) no iónico(s). Preferentemente los agentes de acuerdo con la invención contienen sin embargo más del 2,0 % en peso de tensioactivo(s) no iónico(s), en particular entre el 2,5 y el 7 % en peso, preferentemente entre el 3,0 y el 6 % en peso, de manera muy especialmente preferente entre el 3,0 y el 6,0 % en peso y en particular entre el 3,0 y el 5,5 % en peso. Como tensioactivos no iónicos se utilizan a este respecto tensioactivo(s) no iónico(s) de fórmula general



ue además de un resto R^1 , que representa restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 20 átomos de carbono, presentan además un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono R^2 , que se encuentra adyacente a un grupo intermedio monohidroxilado $-CH_2CH(OH)-$ y en los que x representa valores entre 1 y 40.

Los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales correspondientes de fórmula anterior pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de un epóxido terminal de fórmula $R^2CH(O)CH_2$ con un alcohol etoxilado de fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_{x-1}CH_2CH_2OH$.

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 un número fraccionario. Debido a los procedimientos de producción, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas no se componen al menos de un representante individual, sino de mezclas, mediante lo cual pueden resultar tanto para las longitudes de cadena de C como para los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación, valores medios y los consiguientes números fraccionarios.

Naturalmente los agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención pueden contener los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente no sólo como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivos no se designan a este respecto mezclas de tensioactivos no iónicos que en su conjunto caigan entre una de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, sino más bien, aquellas mezclas que contengan dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, que puedan describirse mediante fórmulas diferentes de las fórmulas generales descritas anteriormente.

Si el agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención contiene dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, entonces la relación de cantidades de los tensioactivos no iónicos contenidos en el agente se encuentra preferentemente dentro de límites estrechos. Si se utiliza una mezcla de dos tensioactivos no iónicos (tensioactivo 1 y tensioactivo 2), entonces la relación en peso de los tensioactivos no iónicos utilizados uno con respecto a otro (relación en peso de tensioactivo 1 con respecto a tensioactivo 2) asciende preferentemente a entre 10:1 y 1:10, preferentemente entre 8:1 y 1:8, de manera especialmente preferente entre 6:1 y 1:6 y en particular entre 4:1 y 1:4.

Si el agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención contiene una mezcla de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos, entonces se prefiere cuando al menos uno de los tensioactivos presenta un porcentaje en peso por encima del 2,0 % en peso, preferentemente por encima del 3,0 % en peso y en particular por encima del 4,0 % en peso.

Como tercer constituyente esencial, los agentes de acuerdo con la invención contienen del 0,01 al 10 % en peso de al menos un polímero con un peso molecular de 2000 g mol^{-1} o superior, que presenta al menos una carga positiva, prefiriéndose especialmente agentes de lavado para vajilla a máquina, que contienen del 0,02 al 7,5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,07 al 2,5 % en peso y en particular del 0,1 al 1 % en peso de al menos un polímero con un peso molecular de 2000 g mol^{-1} o superior, que presenta al menos una carga positiva.

En el caso de los polímeros mencionados anteriormente con carga catiónica puede tratarse principalmente de polímeros catiónicos o anfóteros. Los agentes de lavado para vajilla a máquina preferidos de acuerdo con la invención se caracterizan por que en el caso del polímero, que presenta unidades monoméricas catiónicas, se trata de un polímero catiónico y/o de un polímero anfótero.

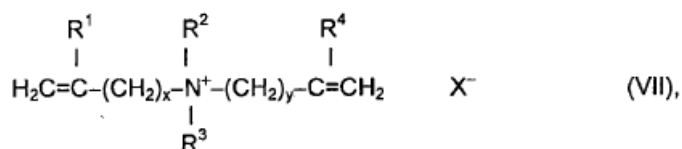
“Polímeros catiónicos” en el sentido de la presente invención son polímeros que portan una carga positiva en la molécula de polímero. Ésta puede realizarse por ejemplo mediante agrupaciones de (alquil)amonio presentes en la cadena de polímero u otros grupos con carga positiva. Polímeros catiónicos especialmente preferidos proceden de los grupos de los derivados de celulosa cuaternizados, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios, de los derivados de guar catiónicos, de las sales de dimetildialilamonio poliméricas y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico, de los copolímeros de vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de dialquilaminoacrilato y -metacrilato, de los copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolínio, de los poli(alcoholes vinílicos) cuaternizados o de los polímeros indicados bajo las denominaciones INCI Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

Los “polímeros anfóteros” en el sentido de la presente invención presentan además de un grupo con carga positiva en la cadena de polímero además también grupos con carga negativa o unidades monoméricas. En el caso de estos grupos puede tratarse por ejemplo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

Los agentes de lavado para vajilla a máquina, caracterizados por que contienen un polímero c), que presenta unidades monoméricas de fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en la que cada resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 se selecciona independientemente entre sí de hidrógeno, grupo hidroxilo derivatizado, grupos alquilo C_1 a C_{30} lineales o

ramificados, arilo, grupos alquilo C₁₋₃₀ lineales o ramificados sustituidos con arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos heteroatómicos con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternizado o al menos un grupo amino con una carga positiva en el intervalo parcial del intervalo de pH de 2 a 11, o sales de los mismos, con la condición de que al menos un resto R¹, R², R³, R⁴ sea un grupo orgánico heteroatómico con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternizado o al menos un grupo amino con una carga positiva, se prefieren especialmente en el contexto de la presente solicitud.

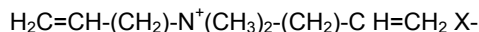
En el contexto de la presente solicitud, los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contiene como unidad monomérica un compuesto de fórmula general (VII)



en la que R¹ y R⁴ representan independientemente entre sí H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono; R² y R³ representan independientemente entre sí un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, en los que el resto alquilo es lineal o ramificado y presenta entre 1 y 6 átomos de carbono, tratándose preferentemente de un grupo metilo; x e y representan independientemente entre sí números enteros entre 1 y 3. X⁻ representa un contraión, preferentemente un contraión del grupo cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato, metosulfato, laurilsulfato, dodecilsulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o mezclas de los mismos.

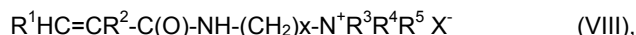
Restos preferidos R¹ y R⁴ en la fórmula anterior (VII) se seleccionan de -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, y -(CH₂CH₂-O)_nH.

Se prefieren muy especialmente en el contexto de la presente solicitud polímeros, que presentan una unidad monomérica catiónica de fórmula general (VII), en la que R¹ y R⁴ representan H, R² y R³ representan metilo y x e y son en cada caso 1. Las unidades monoméricas correspondientes de fórmula



se denominan en el caso de X⁻ = cloruro también como DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

Otros polímeros catiónicos o anfóteros preferidos especialmente en el contexto de la presente solicitud contienen una unidad monomérica de fórmula general



en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente entre sí un alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, o resto hidroxialquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente representan un resto alquilo lineal o ramificado seleccionado de -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 representa un número entero entre 1 y 6.

Se prefieren muy especialmente en el contexto de la presente solicitud polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de fórmula general (VIII), en la que R¹ representa H y R², R³, R⁴ y R⁵ representan metilo y x representa 3. Las unidades monoméricas correspondientes de fórmula



se denominan en el caso de X⁻ = cloruro también como MAPTAC (cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio).

Los agentes de lavado para vajilla a máquina preferidos de acuerdo con la invención se caracterizan por que el polímero c) contiene como unidades monoméricas sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

Los polímeros anfóteros mencionados anteriormente no presentan sólo grupos catiónicos, sino también grupos aniónicos o unidades monoméricas. Las unidades monoméricas aniónicas de este tipo proceden por ejemplo del grupo de los carboxilatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de los fosfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de los sulfatos lineales o ramificados, saturados o insaturados o de los sulfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados. Unidades monoméricas preferidas son el ácido acrílico, los ácidos

(met)acrílicos, los ácidos (dimetil)acrílicos, 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 derivados de los mismos, los ácidos alilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico o los ácidos alifosfónicos.

5 Los polímeros anfóteros que pueden utilizarse preferentemente 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 alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida / ácido metacrílico / ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida / ácido metilmetacrílico / ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida / alquilmetacrilato / alquilaminoetilmetacrilato / alquilmetacrilato así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados catiónicamente derivatizados y opcionalmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos.

15 Los polímeros zwitteriónicos que pueden utilizarse preferentemente proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio / ácido acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio / ácido metacrílico así como de sus sales alcalinas y de amonio y de los copolímeros de meatcroiletilbetaina / metacrilato.

20 Se prefieren además polímeros anfóteros que comprenden además uno o varios monómeros aniónicos como monómeros catiónicos cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio y cloruro de dimetil(dialil)amonio.

25 Los polímeros anfóteros especialmente preferidos proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio / cloruro de dimetil(dialil)amonio / ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacril-amidoalquiltrialquilamonio / cloruro de dimetil(dialil)amonio / ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio / cloruro de dimetil(dialil)amonio / ácido alquil-(met)acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio. En particular se prefieren polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros de 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 de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio / cloruro de dimetil(dialil)amonio / ácido alquil(met)acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio.

35 En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención los polímeros contenidos en los agentes de acuerdo con la invención se encuentran con un peso molecular de 2000 g mol^{-1} o superior en forma preconfeccionada. Para la confección de los polímeros es adecuado a este respecto, entre otras cosas

- la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de recubrimiento solubles en agua o dispersables en agua, preferentemente por medio de polímeros solubles en agua o dispersables en agua naturales o sintéticos;
- la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de recubrimiento insolubles en agua, que pueden fundirse, preferentemente por medio de agentes de recubrimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o parafinas con un punto de fusión por encima de $30 \text{ }^\circ\text{C}$;
- la granulación conjunta de los polímeros con materiales de soporte inertes, preferentemente con materiales de soporte del grupo de las sustancias activas de lavado o de limpieza, de manera especialmente preferente del grupo de los mejoradores (*builders*) (ayudantes) o co-mejoradores (*cobuilders*).

45 En el agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención la relación en peso del componente b) con respecto al componente c) asciende a entre 25:1 y 100:1, preferentemente entre 28:1 y 90:1, de manera especialmente preferente entre 33:1 y 80:1 y en particular entre 35:1 y 70:1.

50 Los agentes de lavado para vajilla sólidos a máquina de acuerdo con la invención pueden ponerse a disposición del consumidor en diferentes formas de confección. Además de los polvos conocidos, granulados o extruidos se prefieren en el contexto de la presente solicitud en particular aquellos agentes de lavado para vajilla a máquina que se proporcionan al consumidor en forma de unidades de dosificación prefabricadas. Entre el grupo de estas unidades de dosificación prefabricadas figuran por ejemplo compactados de una o varias fases (preferentemente pastillas de una o varias fases), cuerpos de colada de una o varias fases o recipientes cargados solubles en agua o dispersables en agua, preferentemente cuerpos de moldeo por inyección solubles en agua o dispersables en agua, cuerpos de embutición profunda o bolsas de lámina cargadas.

60 Una forma de realización preferida adicional de la presente solicitud se refiere a agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención que se encuentran en forma de una unidad de dosificación prefabricada, caracterizados por que en el caso de la unidad de dosificación prefabricada se trata de un cuerpo moldeado, preferentemente de un cuerpo moldeado de varias fases, en particular de una pastilla de varias fases con una cavidad cargada.

65 Como "cuerpos de embutición profunda" se designan en el contexto de la presente solicitud a este respecto aquellos recipientes que se obtienen mediante embutición profunda de un primer material de envoltura de tipo lámina. La

embutición profunda tiene lugar a este respecto preferentemente mediante el paso del material de envoltura a través de una cavidad de alojamiento que se encuentran en una matriz que forma el plano de embutición profunda y la conformación del material de envoltura en esta cavidad de alojamiento mediante la acción de presión y/o vacío. El material de envoltura puede tratarse previamente a este respecto antes o durante la conformación mediante la acción de calor y/o disolventes y/o acondicionamiento mediante temperaturas y/o humedades del aire relativas modificadas con respecto a las condiciones del entorno. La acción de la presión puede tener lugar a través de dos partes de una herramienta, que se comportan una con respecto a otra como positiva y negativa y puede conformarse una película colocada entre estas herramientas al comprimir. Como fuerzas de presión es adecuada sin embargo también la acción de aire comprimido y/o el peso propio de la lámina y/o el peso propio de una sustancia activa colocada en el lado superior de la lámina.

Los materiales de envoltura sometidos a embutición profunda se fijan después de la embutición profunda preferentemente mediante el uso de un vacío dentro de las cavidades de alojamiento y en su forma espacial conseguida a través del proceso de embutición profunda. El vacío se aplica a este respecto preferentemente continuamente desde la embutición profunda hasta el llenado preferentemente hasta el sellado y en particular hasta la separación de las cámaras de alojamiento. No obstante, con un éxito comparable es posible también el uso de un vacío discontinuo, por ejemplo para la embutición profunda de las cámaras de alojamiento y (después de una interrupción) antes y durante el llenado de las cámaras de alojamiento. También puede variar el vacío continuo o discontinuo en su intensidad y por ejemplo, al inicio del procedimiento (en la embutición profunda de la lámina) adoptar valores mayor que en su final (durante el llenado o el sellado o la separación).

Tal como ya se mencionó, el material de envoltura puede tratarse previamente antes o durante la conformación en las cavidades de alojamiento de las matrices mediante la acción de calor. El material de envoltura, preferentemente una película polimérica soluble en agua o dispersable en agua, se calienta a este respecto durante hasta 5 segundos, preferentemente durante de 0,1 a 4 segundos, de manera especialmente preferente durante de 0,2 a 3 segundos y en particular durante de 0,4 a 2 segundos hasta temperaturas por encima de 60 °C, preferentemente por encima de 80 °C, de manera especialmente preferente entre 100 y 120 °C y en particular hasta temperaturas entre 105 y 115 °C. Para evacuar este calor, en particular también para evacuar el calor aplicado a través de los agentes cargados en las cámaras de alojamiento sometidas a embutición profunda (por ejemplo masas fundidas), se prefiere enfriar las matrices utilizadas y las cavidades de alojamiento que se encuentran en estas matrices. El enfriamiento tiene lugar a este respecto preferentemente hasta temperaturas por debajo de 20 °C, preferentemente por debajo de 15 °C, de manera especialmente preferente hasta temperaturas entre 2 y 14 °C y en particular hasta temperaturas entre 4 y 12 °C. Preferentemente el enfriamiento tiene lugar de manera continua desde el inicio del proceso de embutición profunda hasta el sellado o la separación de las cámaras de alojamiento. Para el enfriamiento son adecuados en particular líquidos de refrigeración, preferentemente agua, que se hacen circular en conductos de refrigeración especiales dentro de las matrices.

Este enfriamiento tiene la ventaja, al igual que la aplicación continua o discontinua de un vacío que se ha descrito anteriormente, de evitar un nuevo derrumbe de los recipientes sometidos a embutición profunda después de la embutición profunda, mediante lo cual no sólo se mejora la óptica del producto de procedimiento, sino también puede evitarse la salida de los agentes cargados en las cámaras de alojamiento a través del borde de las cámaras de alojamiento, por ejemplo a las zonas de sellado de las cámaras. De este modo se evitan problemas durante el sellado de las cámaras cargadas.

En el caso de los procedimientos de embutición profunda puede diferenciarse entre procedimientos en los que el material de envoltura se conduce en horizontal a una estación de moldeo y desde allí de manera horizontal hasta el llenado y/o sellado y/o separación, y procedimientos en los que el material de envoltura se conduce a través de un rodillo de moldeo en matriz que circula continuamente (dado el caso opcionalmente con un rodillo de moldeo de punzón conducido en sentido opuesto, que conduce la estampa superior de conformación hasta las cavidades del rodillo de moldeo en matriz). La variante de procedimiento mencionada en primer lugar del proceso en base llana puede hacerse funcionar a este respecto tanto de manera continua como de manera discontinua, la variante de procedimiento con el uso de un rodillo de moldeo tiene lugar por regla general de manera continua. Todos los procedimientos de embutición profunda mencionados son adecuados para la producción de los agentes preferidos de acuerdo con la invención. Las cavidades de alojamiento que se encuentran en las matrices pueden estar dispuestas "en serie" o desplazadas.

Los cuerpos de embutición profunda pueden presentar uno, dos, tres o más cámaras de alojamiento. Estas cámaras de alojamiento pueden estar dispuestas en la pieza de embutición profunda una junto a otra y/o una sobre otra. En una forma de realización preferida de la presente solicitud el agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención se confecciona en un cuerpo de embutición profunda soluble en agua o dispersable en agua, que además del agente de lavado para vajilla sólidos a máquina de acuerdo con la invención en una cámara de alojamiento separada contiene además un agente de limpieza o mezcla de agentes de limpieza líquido o en forma de gel.

Los recipientes solubles en agua o dispersables en agua pueden producirse además mediante embutición profunda también mediante moldeo por inyección. Moldeo por inyección designa a este respecto la conformación de una

masa de moldeo de tal manera que la masa contenida en un cilindro de masa durante más de un proceso de moldeo por inyección se ablanda plásticamente bajo la acción de calor y se introduce bajo presión a través de una boquilla en el espacio vacío de una herramienta previamente cerrada. El procedimiento se emplea principalmente en masas de moldeo no endurecibles, que solidifican en la herramienta mediante enfriamiento. El moldeo por inyección es un procedimiento moderno muy económico para la producción de objetos conformados sin arranque de virutas y es adecuado especialmente para la fabricación automatizada de masas. En el funcionamiento práctico se calientan las masas de moldeo termoplásticas (polvos, granos, dados, pastas, entre otro) hasta la fluidificación (hasta 180 °C) y se inyecta entonces bajo alta presión (hasta 140 MPa) en moldes huecos cerrados, de dos piezas, es decir compuestos por estampa (anteriormente matriz) y núcleo (anteriormente punzón), preferentemente refrigerados con agua, donde se enfría y solidifican. Pueden utilizarse máquinas de moldeo por inyección de émbolo y de husillo. Como masas de moldeo (masas de moldeo por inyección) son adecuados polímeros solubles en agua tales como por ejemplo los éteres de celulosa mencionados anteriormente, pectinas, polietilenglicoles, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, alginatos, gelatinas o almidón.

Los materiales de envoltura pueden colarse sin embargo también para dar formas huecas. La forma hueca de los agentes en porciones solubles en agua o dispersables en agua preferidos resultantes de acuerdo con la invención comprende al menos una masa fundida solidificada. Esta masa fundida puede ser una sustancia pura fundida o una mezcla de varias sustancias. Naturalmente es posible mezclar las sustancias individuales de una masa fundida de varias sustancias antes de fundirlas o producir masas fundidas separadas, que después se reúnen. Las masas fundidas de mezclas de sustancias pueden ser ventajosas por ejemplo cuando se forman mezclas eutécticas que funden claramente menos y por lo tanto bajan los costes de producción.

En una forma de realización preferida de la presente invención el material de envoltura colado para dar la forma hueca comprende al menos en parte un agente de lavado o agente de limpieza de acuerdo con la invención. Se prefiere especialmente la producción de formas huecas coladas, que se componen completamente de un agente de lavado o agente de limpieza de acuerdo con la invención.

En el contexto de la presente solicitud se prefieren especialmente agentes de lavado para vajilla a máquina en una unidad de dosificación prefabricada, caracterizados por que en el caso de la unidad de dosificación prefabricada se trata de un recipiente soluble en agua cargado, preferentemente de un cuerpo de moldeo por inyección cargado, un cuerpo de colada cargado o una bolsa de lámina cargada.

En el caso de las unidades de dosificación prefabricadas descritas anteriormente se trata preferentemente de unidades de dosificación para un uso sencillo. Para poder utilizarse también a través de la cajita dosificadora de los lavavajillas, las unidades de dosificación de este tipo presentan preferentemente un volumen inferior a 25 ml, preferentemente entre 10 y 25 ml, de manera especialmente preferente entre 12 y 23 y en particular entre 15 y 21 ml. El peso de estas unidades de dosificación prefabricadas asciende preferentemente a entre 10 y 30 g, de manera especialmente preferente entre 13 y 27 g y en particular entre 16 y 24 g. En el contexto de la presente solicitud se prefieren especialmente agentes de lavado para vajilla a máquina, caracterizados por que el agente de lavado para vajilla a máquina se encuentra en forma de una unidad de dosificación prefabricada, que contiene entre 0,5 y 4 g, preferentemente entre 0,8 y 3,5 g, de manera especialmente preferente entre 1,0 y 3,0 g y en particular entre 1,5 y 2,5 g de tensioactivos no iónicos.

Los agentes de lavado para vajilla sólidos a máquina de acuerdo con la invención son adecuados en particular para limpiar cristalería. Un objeto adicional de la presente solicitud es por lo tanto el uso de los agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención para la limpieza y el aclarado de cristalería.

Además de los blanqueadores, tensioactivos no iónicos y polímero mencionados anteriormente, los agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención contienen preferentemente sustancias activas de lavado y de limpieza adicionales, en particular sustancias activas de lavado y de limpieza del grupo de los activadores blanqueantes, polímeros, ayudantes, tensioactivos, enzimas, adyuvantes de disgregación, electrolitos, agentes de ajuste de pH, sustancias aromáticas, vehículos de perfume, colorantes, hidrotropos, inhibidores de la espuma, inhibidores de la corrosión e inhibidores de la corrosión vítrea.

55 Ayudantes

Entre los ayudantes figuran en el contexto de la presente solicitud en particular las zeolitas, silicatos, carbonatos, co-mejoradores orgánicos y, cuando no existen perjuicios ecológicos contra su uso, también los fosfatos.

60 Los silicatos de sodio estratificados, cristalino, adecuados tienen la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, significando M sodio o hidrógeno, x un número de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 20 y valores preferidos para x son 2, 3 o 4. Silicatos estratificados cristalinos preferidos de la fórmula indicada son aquellos en los que M representa sodio y x adopta los valores 2 o 3. En particular se prefieren disilicatos de sodio tanto β como δ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

65 Pueden utilizarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que son de disolución retardada y que presentan propiedades de lavado

secundarias. El retardo de la disolución con respecto a los silicatos de sodio amorfos convencionales puede haberse provocado a este respecto de distinta manera, por ejemplo mediante tratamiento de superficie, combinación, compactación / consolidación o mediante secado excesivo. En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" también "amorfo a los rayos X". Es decir que los silicatos, en experimentos de difracción de rayos X no proporcionan reflejos de rayos X intensos, tal como son típicos de las sustancias cristalinas, sino, en todo caso, uno o varios máximos de la radiación de rayos X dispersada, que presentan una amplitud de varias unidades de grados del ángulo de difracción. Sin embargo puede llevar incluso perfectamente a propiedades de mejorador especialmente adecuados, cuando las partículas de silicato, en experimentos de difracción de electrones, proporcionan máximos de difracción difuminados o incluso máximos de difracción intensos. Esto ha de interpretarse de modo que los productos presenten zonas microcristalinas del tamaño de 10 a algunos cientos de nm, prefiriéndose valores de hasta como máximo 50 nm y en particular de hasta como máximo 20 nm. Los denominados silicatos amorfos a los rayos X es este tipo presentan así mismo un retardo de disolución con respecto a los vidrios solubles convencionales. En particular se prefieren silicatos amorfos consolidados / compactados, silicatos amorfos combinados y silicatos amorfos a los rayos X secados excesivamente.

En el contexto de la presente invención se prefiere que estos silicato(s), preferentemente silicatos alcalinos, de manera especialmente preferente disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en agentes de lavado o agentes de limpieza estén contenidos cantidades del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso y en particular del 20 al 40 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente de lavado o agente de limpieza.

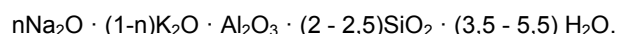
Si los silicatos se utilizan como constituyente de agentes de lavado para vajilla a máquina, entonces estos agentes contienen preferentemente al menos un silicato estratificado cristalino de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, donde M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, e y representa un número de 0 a 33. Los silicatos estratificados cristalinos de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ se comercializan por ejemplo por la empresa Clariant GmbH (Alemania) con el nombre comercial Na-SKS, por ejemplo Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, quenaiita), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, magadiíta), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, macatita).

Para los fines de la presente invención son especialmente adecuados silicatos estratificados cristalinos de fórmula (I), en los que x representa 2. De estos son adecuados sobre todo Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7

($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, canemita), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), en particular también Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Si se utilizan los silicatos como constituyente de agentes de lavado para vajilla a máquina, entonces estos agentes contienen en el contexto de la presente solicitud un porcentaje en peso del silicato estratificado cristalino de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 al 15 % en peso y en particular del 0,4 al 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de estos agentes. Se prefiere especialmente en particular, cuando tales agentes de lavado para vajilla a máquina presentan un contenido total en silicato por debajo del 7 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 4 % en peso, de manera muy especialmente preferente por debajo del 3 % en peso y en particular por debajo del 2,5 % en peso, tratándose en el caso de este silicato, con respecto al peso total del silicato contenido, preferentemente en al menos el 70 % en peso, preferentemente en al menos el 80 % en peso y en particular en al menos el 90 % en peso de silicato de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La zeolita finamente cristalina, sintética y que contiene agua unida es preferentemente zeolita A y/o P. Como zeolita P se prefiere especialmente zeolita MAP® (producto comercial de la empresa Crosfield). Sin embargo son adecuadas también zeolita X así como mezclas de A, X y/o P. Puede obtenerse comercialmente y en el contexto de la presente invención preferentemente puede utilizarse por ejemplo también un producto co-cristalizado de zeolita X y zeolita A (aproximadamente el 80 % en peso de zeolita X), que se comercializa por la empresa CONDEA Augusta S.p.A. con el nombre comercial VEGOBOND AX® y que puede describirse mediante la fórmula



La zeolita puede utilizarse a este respecto tanto como ayudante en un compuesto granular, como también para un tipo de "pulverización" de toda la mezcla que va a comprimirse, utilizándose habitualmente ambas rutas para la incorporación de la zeolita en la premezcla. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño de partícula medio inferior a 10 μm (distribución de volumen; método de medición: Coulter Counter) y contienen preferentemente del 18 al 22 % en peso, en particular del 20 al 22 % en peso de agua unida.

Naturalmente es también posible un uso de los fosfatos conocidos en general como sustancias mejoradoras, siempre que un uso de este tipo no tenga que evitarse por motivos ecológicos. Esto es válido en particular para el uso de agentes de acuerdo con la invención como agente de lavado para vajilla a máquina, que se prefiere especialmente en el contexto de la presente solicitud. Entre la pluralidad de los fosfatos que pueden obtenerse comercialmente, los fosfatos de metal alcalino tienen, con especial preferencia de trifosfato de pentasodio o trifosfato

de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o tripolifosfato de potasio), la mayor importancia en la industrias de los agentes de lavado y agentes de limpieza.

5 Fosfatos de metal alcalino es a este respecto la denominación resumida para sales de metal alcalino (en particular de sodio y de potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en las que puede diferenciarse ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y ácido ortofosfórico H_3PO_4 junto a representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos reúnen a este respecto varias ventajas: actúan como vehículos de alcalinos, impiden depósitos de cal sobre piezas de máquinas o incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además al poder de limpieza.

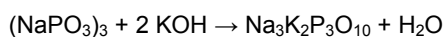
10 Fosfatos adecuados son por ejemplo el dihidrogenofosfato de sodio, NaH_2PO_4 , en forma del dihidrato (densidad 1,91 gcm^{-3} , punto de fusión 60°) o en forma del monohidrato (densidad 2,04 gcm^{-3}), el hidrogenofosfato de disodio (sodiofosfato secundario), Na_2HPO_4 , que puede utilizarse libre de agua o con 2 moles (densidad 2,066 gcm^{-3} , pérdida de agua a 95°), 7 moles (densidad 1,68 gcm^{-3} , punto de fusión 48° con pérdida de 5 H_2O) y 12 moles de agua (densidad 1,52 gcm^{-3} , punto de fusión 35° con pérdida de 5 H_2O), en particular sin embargo el fosfato de trisodio (fosfato de sodio terciario) Na_3PO_4 , que puede utilizarse como dodecahidrato, como decahidrato (correspondiente al 19-20% de P_2O_5) y en forma libre de agua (correspondiente al 39-40% de P_2O_5).

20 Un fosfato preferido adicional es el fosfato de tripotasio (fosfato de potasio terciario o tribásico), K_3PO_4 . Además se prefieren el difosfato de tetrasodio (pirofosfato de sodio), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, que existe en forma libre de agua (densidad 2,534 gcm^{-3} , punto de fusión 988°, también 880° indicado) y como decahidrato (densidad 1,815-1,836 gcm^{-3} , punto de fusión 94° con pérdida de agua), así como la sal de potasio correspondiente difosfato de potasio (pirofosfato de potasio), KaP_2O_7 .

25 Mediante condensación del NaH_2PO_4 o del KH_2PO_4 se generan fosfatos de sodio y de potasio de mayor peso molecular, en los que pueden diferenciarse representantes cíclicos, los metafosfatos de sodio o de potasio y tipos en forma de cadena, los polifosfatos de sodio o potasio. En particular para estos últimos se utilizan una pluralidad de denominaciones: fosfatos fundidos o calcinados, sal de Graham, sal de Kurrol y sal de Maddrell. Todos los fosfatos de sodio y de potasio superiores se denominan en conjunto como fosfatos condensados.

30 El trifosfato de pentasodio técnicamente importante, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio), es una sal libre de agua o que cristaliza con 6 H_2O , no higroscópica, blanca, soluble en agua de fórmula general $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ con $n=3$. La sal de potasio correspondiente trifosfato de pentapotasio, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio), se encuentra por ejemplo en forma de una disolución al 50 % (> 23% de P_2O_5 , 25% de K_2O) en el mercado. Los polifosfatos de potasio se usan ampliamente en la industria de los agentes de lavado y de limpieza. Existen además también

35 tripolifosfatos de sodio que pueden utilizarse así mismo en el contexto de la presente invención. Estos se generan por ejemplo cuando se hidroliza trimetafosfato de sodio con KOH:



40 Éstos pueden utilizarse de acuerdo con la invención al igual que tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio o mezclas de ambos; también pueden utilizarse de acuerdo con la invención mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de sodio-potasio o mezclas de tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio-potasio o mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio-potasio.

45 Si en el contexto de la presente solicitud se utilizan fosfatos como sustancias activas de lavado o de limpieza en agentes de lavado o agente de limpieza, entonces los agentes preferidos contienen esto(s) fosfato(s), preferentemente fosfato(s) de metal alcalino, de manera especialmente preferente trifosfato de pentasodio o de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio), en cantidades del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 15 al 75 % en peso y en particular del 20 al 70 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente de lavado o agente

50 de limpieza.

Se prefiere utilizar en particular, tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio en una relación en peso de más de 1:1, preferentemente más de 2:1, preferentemente más de 5:1, de manera especialmente preferente más de 10:1 y en particular más de 20:1. Se prefiere utilizar especialmente, de manera exclusiva tripolifosfato de potasio sin añadir

55 otros fosfatos.

Otros ayudantes son los soportes alcalinos. Como soportes alcalinos son válidos por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, sesquicarbonatos de metal alcalino, los silicatos alcalinos mencionados, metasilicatos alcalinos, y mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente,

60 utilizándose en el sentido de esta invención preferentemente los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Se prefiere especialmente un sistema de mejorador que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. Así mismo se prefiere especialmente un sistema de mejorador que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio y disilicato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química, en comparación con otras sustancias mejoradoras, con el resto de sustancias contenidas en

65 agentes de lavado o agente de limpieza, los hidróxidos de metal alcalino se utilizan preferentemente sólo en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del

6 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 4 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de lavado o agente de limpieza. Se prefieren especialmente agentes que con respecto a su peso total contienen menos del 0,5 % en peso y en particular ningún hidróxido de metal alcalino.

5 Se prefiere especialmente el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso y en particular del 7,5 al 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente de lavado o agente de limpieza. Se prefieren especialmente agentes que, con respecto a al peso del agente de lavado o agente de limpieza (es decir, el peso total del producto de combinación sin envase) contienen menos del 20 % en peso, preferentemente menos del 17 % en peso, preferentemente menos del 13 % en peso y en particular menos del 9 % en peso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonatos alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio.

15 Como co-mejoradores orgánicos se mencionan en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido asparagínico, poliacetales, dextrina, otros co-mejoradores orgánicos (véase a continuación) así como fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

20 Sustancias ayudantes orgánicas que pueden usarse son por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en forma de sus sales de sodio, entendiéndose entre ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que portan más de una función ácido. Por ejemplo estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que no deba rechazarse un uso de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos tales como ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácidos de azúcar y mezclas de los mismos.

25 También pueden utilizarse los ácidos en sí. Los ácidos tienen además de su efecto mejorador habitualmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por lo tanto también para el ajuste de un valor de pH menor y más suave de agentes de lavado o agente de limpieza. En particular han de mencionarse en este sentido ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

30 Como ayudantes son adecuados además policarboxilatos poliméricos, éstos son por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido poli(acrílico) o del ácido poli(metacrílico), por ejemplo aquellos con un peso molecular relativo de 500 a 70000 g / mol.

35 En el caso de los pesos moleculares indicados para policarboxilatos poliméricos se trata en el sentido de este documento de pesos moleculares promedio en peso M_w de la respectiva forma de ácido, que se determinaron fundamentalmente por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG), utilizándose un detector UV. La medición tuvo lugar a este respecto frente a un patrón de ácido poli(acrílico) externo, que debido a su semejanza estructural con el polímero sometido a ensayo proporciona valores de peso molecular realistas. Estos datos se desvían claramente de los datos del peso molecular, en los que se utilizan ácidos poliestirenosulfónicos como patrón. Los pesos moleculares medidos frente a ácidos poliestirenosulfónicos son por regla general claramente mayores que los pesos moleculares indicados en este documento.

40 Polímeros adecuados son en particular poliacrilatos, que presentan preferentemente un peso molecular de 2000 a 20000 g / mol. Debido a su solubilidad superior, de este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta, pueden presentar los pesos moleculares de 2000 a 10000 g / mol, y de manera especialmente preferente de 3000 a 5000 g / mol.

45 Son además adecuados copolicarboxilatos poliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y el ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado ser especialmente adecuados copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, con respecto a ácidos libres, asciende en general a de 2000 a 70000 g / mol, preferentemente de 20000 a 50000 g / mol y en particular de 30000 a 40000 g / mol.

50 Los policarboxilatos (co) poliméricos pueden utilizarse o bien como polvo o bien como disolución acuosa. El contenido de agentes de lavado o agente de limpieza en policarboxilatos (co)poliméricos asciende preferentemente a del 0,5 al 20 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso.

55 Para mejorar la solubilidad, los polímeros pueden contener también ácidos alilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metilalilsulfónico, como monómero.

60 En particular se prefieren también polímeros biológicamente degradables de más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo aquellos que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como

65

alcohol vínico o derivados de alcohol vínico o que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar.

Copolímeros preferidos adicionales son aquellos que como monómeros presentan preferentemente acroleína y ácido acrílico / sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

5 Así mismo han de mencionarse como sustancias mejoradoras preferidas adicionales ácidos aminocarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se prefieren especialmente poli(ácidos aspárticos) o sus sales.

10 Otras sustancias mejoradoras adecuadas son poliacetales que pueden obtenerse mediante reacción de dialdehídos con ácidos poliolarboxílicos, que presentan de 5 a 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo. Poliacetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos tales como glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído así como mezclas de los mismos y a partir de ácidos poliolarboxílicos tales como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

15 Otras sustancias mejoradoras orgánicas adecuadas son dextrina, por ejemplo oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede llevarse a cabo de acuerdo con procedimientos habituales, por ejemplo procedimientos catalizados con ácido o con enzimas. Preferentemente se trata de productos de hidrólisis con pesos moleculares medios en el intervalo de 400 a 500000 g / mol. A este respecto se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el intervalo de 0,5 a 40, en particular de 2 a 30, siendo DE una medida habitual para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con dextrosa, que tiene un DE de 100. Son útiles tanto maltodextrina con un DE entre 3 y 20 como jarabe de glucosa anhidro con un DE entre 20 y 37 como también las denominadas dextrina amarilla y dextrina blanca con mayores pesos moleculares en el intervalo de 2000 a 30000 g / mol.

20 En el caso de los derivados oxidados de dextrinas de este tipo se trata de sus productos de reacción con agentes de oxidación, que pueden oxidar al menos una función alcohol del anillo de sacárido para dar la función ácido carboxílico.

25 También son co-mejorador adecuados adicionales oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente disuccinato de etilendiamina. A este respecto se usa N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS) preferentemente en forma de sus sales de sodio o de magnesio. Además se prefieren en este contexto también disuccinatos de glicerol y trisuccinatos de glicerol. Las cantidades de uso adecuadas se encuentran en formulaciones que contienen zeolitas y/o que contienen silicatos en del 3 al 15 % en peso.

30 Otros co-mejoradores orgánicos útiles son por ejemplo ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que pueden encontrarse también opcionalmente en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo así como, como máximo, dos grupos ácido.

35 Una clase de sustancias adicional con propiedades de co-mejorador la representan los fosfonatos. A este respecto se trata en particular de hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es de particular importancia como co-mejorador el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se utiliza preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de forma neutra y la sal de tetrasodio de forma alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se tienen en cuenta preferentemente etilendiaminotetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilendiaminopentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se utilizan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de forma neutra, por ejemplo como sal de hexasodio del EDTMP o como sal de hepta- y octa-sodio del DTPMP. Como mejorador se usa a este respecto de la clase de los fosfonatos preferentemente HEDP. Los aminoalcanofosfonatos tienen además un marcado comportamiento de unión a metales pesados. Por consiguiente puede preferirse, en particular cuando los agentes contienen también lejía, utilizar aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o mezclas de los fosfonatos mencionados.

40 Además pueden utilizarse todos los compuestos que pueden formar complejos con iones alcalinotérreos, como ayudantes.

45 En el contexto de la presente solicitud se prefieren especialmente agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención, que contienen del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 15 al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 70 % en peso y en particular del 25 al 65 % en peso de uno o varios ayudantes solubles en agua.

Tensioactivos

50 Entre el grupo de los tensioactivos figuran además de los tensioactivos no iónicos descritos al principio además los tensioactivos aniónicos, catiónicos y anfóteros.

55 Como tensioactivos aniónicos se utilizan por ejemplo aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se tienen en cuenta a este respecto preferentemente bencenosulfonatos de alquilo C₉₋₁₃, sulfonatos de olefina, es decir, mezcla de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos, tales como se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂₋₁₈ con doble enlace terminal o de posición interna

mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. Son adecuados también alcanosulfonatos, que se obtienen a partir de alcanos C₁₂₋₁₈ por ejemplo mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. Así mismo son adecuados también los ésteres de ácidos α -sulfograsos (sulfonatos de éster), por ejemplo los ésteres metílicos α -sulfonados de los ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo hidrogenados.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerol de ácido graso sulfonados. Por ésteres de glicerol de ácido graso se entienden los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen en la producción mediante esterificación de un monoglicerol con 1 a 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerol. Ésteres de glicerol de ácido graso preferidos son a este respecto los productos sulfonados de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Como alquilsulfatos o alquenilsulfatos se prefieren las sales alcalinas y en particular las sales de sodio del hemiéster de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C_{12-C18}, por ejemplo a partir de alcohol grasos de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, mirístico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes C_{10-C20} y los hemiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren alquilsulfatos o alquenilsulfatos de la longitud de cadena mencionada, que contienen un resto alquilo sintético, producido de manera petroquímica, que tienen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas químicas de grasa. Debido al interés técnico de lavado se prefieren los sulfatos de alquilo C_{12-C16} y sulfatos de alquilo C_{12-C15} así como sulfatos de alquilo C_{14-C15}. También son tensioactivos aniónicos adecuados 2,3-alquilsulfatos, que pueden obtenerse como producto comercial de la Shell Oil Company con el nombre DAN®.

También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes C₇₋₂₁ lineales o ramificados, etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes C₉₋₁₁ 2-metil-ramificados con en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C₁₂₋₁₈ con 1 a 4 EO. Se utilizan en agentes de limpieza debido a su alto comportamiento de espuma sólo en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo en cantidades del 1 al 5 % en peso.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico, que se denominan también como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos de alcohol graso C₈₋₁₈ o mezclas de los mismos. En particular los sulfosuccinatos preferidos contienen un resto de alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados, que en sí representan tensioactivos no iónicos (descripción, véase más adelante). A este respecto se prefieren especialmente a su vez sulfosuccinatos, cuyos restos de alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con estrecha distribución de homólogos. Así mismo es también posible utilizar ácido alquilsuccínico o ácido alquenilsuccínico con preferentemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo o cadena de alquenoilo o sus sales.

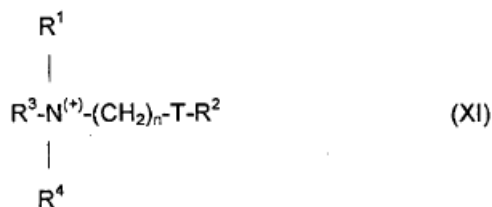
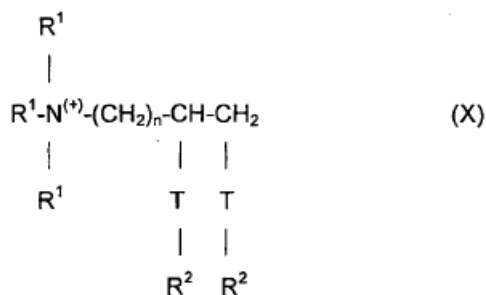
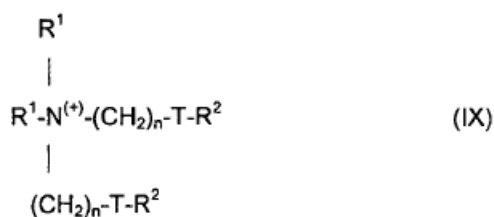
Como tensioactivos aniónicos adicionales se tiene en cuenta en particular jabones. Son adecuados jabones de ácido graso saturados, tal como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúrico hidrogenado y ácido behénico así como en particular mezclas de jabones derivadas a partir de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo.

Los tensioactivos aniónicos inclusive los jabones pueden encontrarse en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio así como como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Preferentemente los tensioactivos aniónicos se encuentran en forma de sus sales de sodio o de potasio, en particular en forma de las sales de sodio.

Si los tensioactivos aniónicos son constituyente de agentes de lavado para vajilla a máquina, entonces su contenido asciende, con respecto al peso total de los agentes, preferentemente a menos del 4 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso y de manera muy especialmente preferente menos del 1 % en peso. Se prefieren en particular agentes de lavado para vajilla a máquina, que no contienen ningún tensioactivo aniónico.

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

Como sustancias activas catiónicas pueden utilizarse por ejemplo compuestos catiónicos de fórmulas IX, X o XI:



5 en las que cada grupo R^1 se selecciona independientemente entre sí de grupos alquilo, alqueniilo o hidroxialquilo C_{1-6} ; cada grupo R^2 se selecciona independientemente entre sí de grupos alquilo o alqueniilo C_{8-28} ; $R^3 = R^1$ o $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ o R^2 o $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ o $-CO-O-$ y n es un número entero de 0 a 5.

10 En agentes de lavado para vajilla a máquina, el contenido en tensioactivos catiónicos y/o anfóteros asciende preferentemente a menos del 6 % en peso, preferentemente menos del 4 % en peso, de manera muy especialmente preferente menos del 2 % en peso y en particular menos del 1 % en peso. Se prefieren especialmente agentes de lavado para vajilla a máquina, que no contienen ningún tensioactivo catiónico o anfótero.

Polímeros

15 Entre el grupo de los polímeros figuran en particular los polímeros activos de lavado o de limpieza, por ejemplo los polímeros de aclarado y/o polímeros activos como desendurecedores. En general en agentes de lavado o agentes de limpieza, además de polímeros no iónicos también pueden utilizarse polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

20 Polímeros activos como desendurecedores son por ejemplo los polímeros que contienen grupos ácido sulfónico que se utilizan con especial preferencia.

De manera especialmente preferente pueden utilizarse como polímeros que contienen grupos ácido sulfónico copolímeros a partir de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos ácido sulfónico y opcionalmente otros monómeros no ionogénicos o iónicos.

25 En el contexto de la presente invención se prefieren ácidos carboxílicos insaturados de fórmula XII como monómero,



30 en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan $-H$, $-CH_3$, un resto alquilo saturado lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueniilo monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueniilo sustituidos con $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$ tal como se definió anteriormente o representa $-COOH$ o $-COOR^4$, siendo R^4 un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

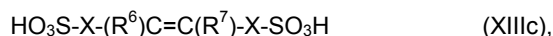
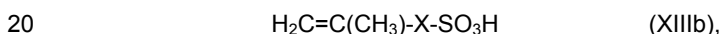
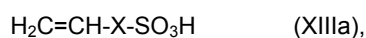
Entre los ácidos carboxílicos insaturados, que pueden describirse mediante la fórmula XII, se prefieren en particular ácido acrílico ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), ácido metacrílico ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) y/o ácido maleico ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$).

5 En el caso de los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico se prefieren aquellos de fórmula XIII,



10 en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí representa -H - CH_3 , un resto alquilo saturado lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenoilino monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoilino sustituidos con - NH_2 , -OH o -COOH tal como se definió anteriormente o representa -COOH o -COOR⁴, siendo R^4 un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)₂-.

15 Entre estos monómeros se prefieren aquellos de fórmulas XIIIa, XIIIb y/o XIIIc,



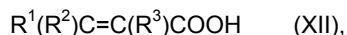
25 en las que R^6 y R^7 independientemente entre sí se seleccionan de -H, - CH_3 , - CH_2CH_3 , - $CH_2CH_2CH_3$, - $CH(CH_3)_2$ y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)₂-.

30 Monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferidos son a este respecto ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico (X = -C(O)NH-CH(CH₂CH₃) en la fórmula XIa), ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (X = -C(O)NH-C(CH₃)₂ en la fórmula XIIIa), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- en la fórmula XIIIa), ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- en la fórmula XIIIb), ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico (X = -C(O)NH-CH₂CH(OH)CH₂- en la fórmula XIIIb), ácido alilsulfónico (X = CH₂ en la fórmula XIIIa), ácido metalilsulfónico (X = CH₂ en la fórmula XIIIb), ácido aliloxibencenosulfónico (X = -CH₂-O-C₆H₄- en la fórmula XIIIa), ácido metaliloxibencenosulfónico (X = -CH₂-O-C₆H₄- en la fórmula XIIIb), ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico (X = CH₂ en la fórmula XIIIb), ácido estirenosulfónico ácido (X = C₆H₄ en la fórmula XIIIa), ácido vinilsulfónico (X no presente en la fórmula XIIIa), 3-sulfopropilacrilato (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- en la fórmula XIIIa), 3-sulfopropilmetacrilato (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- en la fórmula XIIIb), sulfometacrilamida (X = -C(O)NH- en la fórmula XIIIb), sulfometilmetacrilamida (X = -C(O)NH-CH₂- en la fórmula XIIIb) así como sales solubles en agua de los ácidos mencionados.

45 Como monómeros iónicos o no ionogénicos se tienen en cuenta en particular compuestos etilénicamente insaturados. Preferentemente el contenido de los polímeros utilizados de acuerdo con la invención en monómeros del grupo iii) asciende a menos del 20 % en peso, con respecto al polímero. Polímeros que van a usarse de manera especialmente preferente se componen únicamente de monómeros de los grupos i) y ii).

En resumen, se prefieren especialmente copolímeros de

50 i) ácidos carboxílicos insaturados de fórmula XII.



55 en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representa -H, - CH_3 , un resto alquilo saturado lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenoilino monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoilino sustituidos con - NH_2 , -OH o -COOH tal como se definió anteriormente o representa -COOH o -COOR⁴, siendo R^4 un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono,

60 ii) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico de fórmula XIII



65 en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí representa -H - CH_3 , un resto alquilo saturado lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenoilino monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoilino sustituidos con - NH_2 , -OH o -COOH tal como se definió anteriormente o representa -COOH o -COOR⁴, siendo R^4 un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o

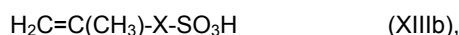
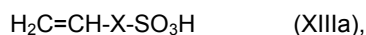
ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de $-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NHCH(CH_2CH_3)-$ iii) opcionalmente monómeros iónicos o no ionogénicos adicionales.

5 Otros copolímeros especialmente preferidos a partir de

i) uno o varios ácidos carboxílicos insaturados del grupo ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico

ii) uno varios monómeros que contienen grupos ácido sulfónico de fórmulas XIIIa, XIIIb y/o XIIIc:

10



15



en las que R^6 y R^7 independientemente entre sí se seleccionan de $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de $-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-COO-(CH_2)_k$ con $k = 1$ a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

20

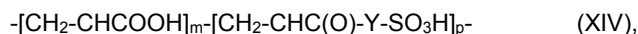
iii) opcionalmente monómeros iónicos o no ionogénicos adicionales.

Los copolímeros pueden contener los monómeros de los grupos i) y ii) así como opcionalmente iii) en cantidades variables, pudiendo combinarse todos los representantes del grupo i) con todos los representantes del grupo ii) y todos los representantes del grupo iii). Los polímeros especialmente preferidos presentan determinadas unidades estructurales, que se describen a continuación.

25

De este modo se prefieren por ejemplo copolímeros que contienen las unidades estructurales de fórmula XIV

30



en la que m y p representan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o no sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores, en los que Y representa $-O-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, representa $-O-(C_6H_4)-$, representa $-NH-C(CH_3)_2-$ o $-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

35

Estos polímeros se producen mediante copolimerización de ácido acrílico con un derivado de ácido acrílico que contiene grupos ácido sulfónico. Si se copolimeriza el derivado de ácido acrílico que contiene grupos ácido sulfónico con ácido metacrílico, se lleva a otro polímero, cuyo uso se prefiere así mismo. Los copolímeros correspondientes contienen las unidades estructurales de fórmula XV

40

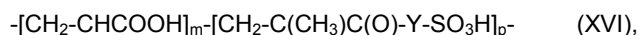


en la que m y p representan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o no sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores, en los que Y representa $-O-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, representa $-O-(C_6H_4)-$, representa $-NH-C(CH_3)_2-$ o $-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

45

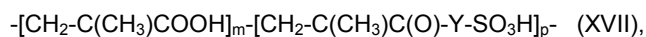
De manera completamente análoga pueden copolimerizarse ácido acrílico y/o ácido metacrílico también con derivados de ácido metacrílico que contienen grupos ácido sulfónico, mediante lo cual se modifican las unidades estructurales en la molécula. De este modo son copolímeros, que contienen unidades estructurales de fórmula XVI

50



en la que m y p representa en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o no sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores, en los que Y representa $-O-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, representa $-O-(C_6H_4)-$, representa $-NH-C(CH_3)_2-$ o $-NH-CH(CH_2CH_3)-$, así como copolímeros, de las unidades estructurales de fórmula XVII

55

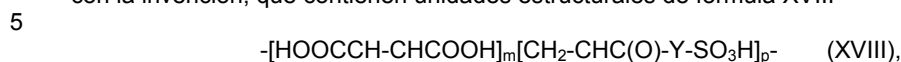


en la que m y p en cada caso representan un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o no sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores, en los que Y representa $-O-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, representa $-O-(C_6H_4)-$, representa $-NH-C(CH_3)_2-$ o $-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

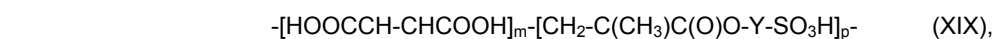
60

65

En lugar de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o como complemento a esto puede utilizarse también ácido maleico como monómero especialmente preferido del grupo i). De esta manera se llega a copolímeros preferidos de acuerdo con la invención, que contienen unidades estructurales de fórmula XVIII

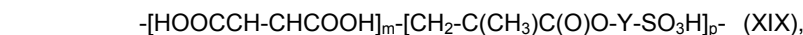
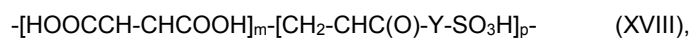
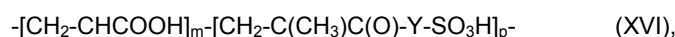
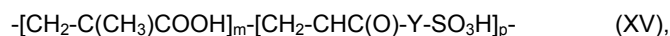
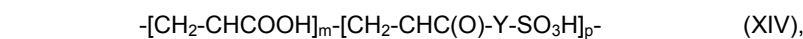


en la que m y p representa en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o no sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores, en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, representa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, representa $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ y a copolímeros preferidos de acuerdo con la invención, que contienen unidades estructurales de fórmula XIX



en la que m y p representa en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o no sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores, en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, representa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, representa $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

En resumen se prefieren de acuerdo con la invención aquellos copolímeros que contienen unidades estructurales de fórmulas XIV y/o XV y/o XVI y/o XVII y/o XVIII y/o XIX



en las que m y p representan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o no sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores, en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, representa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, representa $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

En el polímero, los grupos ácido sulfónico pueden encontrarse completa o parcialmente en forma neutralizada, es decir, que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico puede intercambiarse en algunos o en todos los grupos ácido sulfónico por iones metálicos, preferentemente iones de metal alcalino y en particular por iones sodio. El uso de copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico parcial o completamente neutralizados se prefiere de acuerdo con la invención.

La distribución de monómeros de los copolímeros utilizados preferentemente de acuerdo con la invención asciende a copolímeros que sólo contienen monómeros de los grupos i) y ii), preferentemente en cada caso del 5 al 95 % en peso i) o ii), de manera especialmente preferente del 50 al 90 % en peso de monómeros del grupo i) y del 10 al 50 % en peso de monómeros del grupo ii), en cada caso con respecto al polímero.

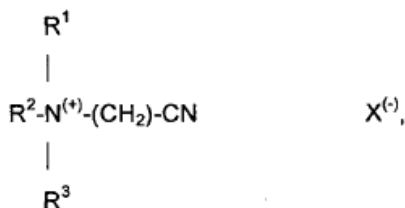
En el caso de terpolímeros se prefieren especialmente aquellos que contienen del 20 al 85 % en peso de monómeros del grupo i), del 10 al 60 % en peso de monómeros del grupo ii) así como del 5 al 30 % en peso de monómeros del grupo iii).

El peso molecular de los sulfo-copolímeros utilizados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Las composiciones de agente de lavado o agente de limpieza preferidas se caracterizan por que los copolímeros presentan pesos moleculares de 2000 a $200.000 \text{ g mol}^{-1}$, preferentemente de 4000 a $25.000 \text{ g mol}^{-1}$ y en particular de 5000 a $15.000 \text{ g mol}^{-1}$.

Activadores del blanqueo

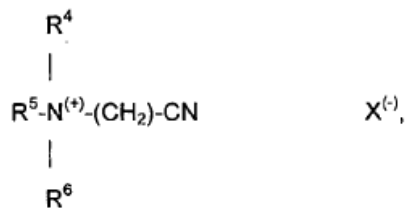
Los activadores del blanqueo se utilizan por ejemplo en agentes de lavado o agentes de limpieza para conseguir, en el caso de una limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores, un efecto de blanqueo mejorado. Como activadores del blanqueo pueden utilizarse compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico

opcionalmente sustituido. Son adecuadas sustancias que portan los grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionados y/o grupos benzoílo opcionalmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano. Otros activadores del blanqueo utilizados preferentemente en el contexto de la presente solicitud son compuestos del grupo de los nitrilos catiónicos, en particular nitrilos catiónicos de fórmula



en el que R¹ representa -H, -CH₃, un resto alquilo o alquenilo C₂₋₂₄, un resto alquilo o alquenilo C₂₋₂₄ sustituido con al menos un sustituyente del grupo -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un resto alquilo o alquenilarilo con un grupo alquilo C₁₋₂₄, o representa un resto alquilo o alquenilarilo sustituido con un grupo alquilo C₁₋₂₄ y al menos un sustituyente adicional en el anillo aromático, R² y R³ independientemente entre sí se seleccionan de -CH₂-CN, -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, -(CH₂CH₂-O)_nH con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y X es un anión.

Se prefiere especialmente un nitrilo catiónico de fórmula



en la que R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí se seleccionan de -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, pudiendo ser R⁴ adicionalmente también -H y X es un anión, siendo válido preferentemente R⁵ = R⁶ = -CH₃ y en particular R⁴ = R⁵ = R⁶ = -CH₃ y prefiriéndose especialmente compuestos de fórmulas (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, o (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, prefiriéndose especialmente del grupo de estas sustancias a su vez el nitrilo catiónico de fórmula (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, la que X⁻ representa un anión, que se selecciona del grupo cloruro, bromuro, yoduro, hidrogenosulfato, metosulfato, p-toluenosulfonato (tosilato) o xilenosulfonato.

Como activadores del blanqueo pueden utilizarse además compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Son adecuadas sustancias que portan grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionados y/o grupos benzoílo opcionalmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, n-metil-morfolinio-acetonitrilo-metilsulfato (MMA) así como sorbitol acetilado y manitol o mezclas de los mismos (SORMAN), derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina y gluconolactona acetilada, opcionalmente N-alquilada, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama. Así mismo se utilizan preferentemente acilacetales y acil-lactamas sustituidas de manera hidrófila. También pueden utilizarse combinaciones de activadores del blanqueo convencionales.

Además de los activadores del blanqueo convencionales o en su lugar pueden utilizarse también los denominados catalizadores del blanqueo. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metal de transición o complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo tales como por ejemplo complejos de carbonilo o de sales de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También pueden usarse como catalizadores del blanqueo complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípode que contienen N así como complejos de amina de Co, Fe, Cu y Ru.

Siempre que además de los nitrilquats deban utilizarse activadores del blanqueo adicionales, se utilizan preferentemente activadores del blanqueo del grupo de las alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletildiamina (TAED), N-acilimidaz, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), n-metil-morfolinio-acetonitrilo-

- 5 metilsulfato (MMA), preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 8 % en peso, especialmente del 2 al 8 % en peso y de manera especialmente preferente del 2 al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes que contienen activador blanqueante.
- 10 Complejos de metales de transición, que refuerzan el blanqueo, en particular con los átomos centrales Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, preferentemente seleccionados del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o de cobalto, de manera especialmente preferente de los complejos de cobalto-(amina), de los complejos de cobalto-(acetato), de los complejos de cobalto (carbonilo), de los cloruros de cobalto o manganeso, del sulfato de manganeso se utilizan en cantidades habituales, preferentemente en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en particular del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % en peso al 0,25 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes que contienen activador blanqueante. En cambio, en casos especiales pueden utilizarse también más activadores blanqueantes.

20 Inhibidores de la corrosión vítrea

Los inhibidores de la corrosión vítrea impiden la aparición de enturbiamiento, estrías y arañazos, pero también la iridiscencia de la superficie vítrea de vidrios limpiados a máquina. Inhibidores de la corrosión vítrea preferidos proceden del grupo de las sales de magnesio y/o de cinc y/o complejos de magnesio y/o de cinc.

- 25 Una clase preferida de compuestos, que pueden utilizarse para impedir la corrosión vítrea, son las sales de cinc insolubles.

Sales de cinc insolubles en el sentido de esta forma de realización preferida son sales de cinc que tienen una solubilidad de como máximo 10 gramos de sal de cinc por litro de agua a 20 °C. Ejemplos de sales de cinc insolubles especialmente preferidas de acuerdo con la invención son silicato de cinc, carbonato de cinc, óxido de cinc, carbonato de cinc básico ($Zn_2(OH)_2CO_3$), hidróxido de cinc, oxalato de cinc, monofosfato de cinc ($Zn_3(PO_4)_2$), y pirofosfato de cinc ($Zn_2(P_2O_7)$).

- 30 Los compuestos de cinc mencionados se utilizan preferentemente en cantidades que provocan un contenido de los agentes en iones cinc entre el 0,02 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 5,0 % en peso y en particular entre el 0,2 y el 1,0 % en peso, en cada caso con respecto al agente que contiene inhibidor de la corrosión vítrea total. El contenido exacto de los agentes en la sal de cinc o las sales de cinc depende, en función de la naturaleza, del tipo de las sales de cinc, cuanto menos soluble es la sal de cinc utilizada, mayor será su concentración en los agentes.

40 Dado que las sales de cinc insolubles permanecen invariables en su mayor parte durante el proceso de lavado de la vajilla, el tamaño de partícula de las sales es un criterio a tener en cuenta para que las sales no se adhieran a la cristalería o las piezas de la máquina. En este caso se prefieren agentes en los que las sales de cinc insolubles presentan un tamaño de partícula por debajo de 1,7 milímetros.

- 45 Cuando el tamaño de partícula máximo de las sales de cinc insolubles se encuentra por debajo de 1,7 mm, no ha temerse la aparición de residuos insolubles en el lavavajillas. Preferentemente la sal de cinc insoluble tiene un tamaño de partícula medio que se encuentra claramente por debajo de este valor, para minimizar adicionalmente el riesgo de residuos insolubles, por ejemplo un tamaño de partícula medio inferior a 250 μm . Esto más es válido a su vez cuanto menos soluble es la sal de cinc. Además, la efectividad inhibidora de la corrosión vítrea aumenta con un tamaño de partícula decreciente. En el caso de sales de cinc escasamente solubles, el tamaño de partícula medio se encuentra preferentemente por debajo de 100 μm . Para sales solubles aún peores puede ser aún menor; por ejemplo se prefieren para el óxido de cinc muy escasamente soluble tamaños de partícula medios por debajo de 100 μm .

50 Una clase preferida adicional de compuestos son sal o sales de magnesio y/o de cinc de al menos un ácido orgánico monomérico y/o polimérico. Estos provocan que también en el caso de un uso repetido no se modifique por corrosión la superficie del material de lavado de vidrio, en particular que no se provoque ningún enturbiamiento, estrías o arañazos pero tampoco ninguna iridiscencia de la superficie de vidrio.

- 55 Aunque pueden utilizarse todas las sal(es) de magnesio y/o de cinc de ácidos orgánicos monoméricos y/o poliméricos, se prefieren en cambio, tal como se describió anteriormente, las sales de magnesio y/o de cinc de ácidos orgánicos monoméricos y/o poliméricos de los grupos de los ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados no ramificados, de los ácidos monocarboxílicos ramificados saturados o insaturados, de los ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados, de los mono-, di- y tricarboxílicos aromáticos, de los ácidos de azúcar, de los hidroxiaácidos, de los oxoácidos, de los aminoácidos y/o de los ácidos carboxílicos poliméricos.

El espectro de las sales de cinc de ácidos orgánicos, preferentemente de ácidos carboxílicos orgánicos, preferidos de acuerdo con la invención va desde sales, que son difícilmente solubles o no solubles en agua, es decir, que presentan una solubilidad por debajo de 100 mg/l, preferentemente por debajo de 10 mg/l, en particular ninguna solubilidad, hasta aquellas sales presentan en agua una solubilidad por encima de 100 mg/l, preferentemente por encima de 500 mg/l, de manera especialmente preferente por encima de 1 g/l y en particular por encima de 5 g/l (todas las solubilidades a 20 °C de temperatura del agua). Al primer grupo de sales de cinc pertenecen por ejemplo el citrato de cinc, el oleato de cinc y el estearato de cinc, al grupo de las sales de cinc solubles pertenecen por ejemplo el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

Con especial preferencia se utiliza como inhibidor de la corrosión vítrea al menos una sal de cinc de un ácido carboxílico orgánico, de manera especialmente preferente una sal de cinc del grupo estearato de cinc, oleato de cinc, gluconato de cinc, acetato de cinc, lactato de cinc y/o citrato de cinc. También se prefieren ricinoleato de cinc, abietato de cinc y oxalato de cinc.

En el contexto de la presente invención el contenido de agentes de limpieza en sal de cinc asciende preferentemente a entre el 0,1 al 5 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 4 % en peso y en particular entre el 0,4 y el 3 % en peso, o el contenido en cinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) asciende a entre el 0,01 y el 1 % en peso, preferentemente entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en particular entre el 0,04 y el 0,2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene inhibidor de la corrosión vítrea.

Inhibidores de la corrosión

Los inhibidores de la corrosión sirven para la protección del material de lavado o de la máquina, teniendo una particular importancia en el sector del lavado de vajilla a máquina especialmente los agentes protectores de plata. Pueden utilizarse las sustancias conocidas del estado de la técnica. En general pueden utilizarse sobre todo agentes protectores de plata seleccionados del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de metal de transición. Pueden usarse de manera especialmente preferente benzotriazol y/o alquilaminotriazol. Como ejemplos de los 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles que van a utilizarse preferentemente de acuerdo con la invención pueden mencionarse: 5,- -propil-, -butil-, -pentil-, -heptil-, -octil-, -nonil-, -decil-, -undecil-, -dodecil-, -isononil-, -ácido versático 10-alquil-, -fenil-, -p-tolil-, -(4-terc-butilfenil)-, -(4-metoxifenil)-, -(2-, -3-, -4-piridil)-, -(2-tienil)-, -(5-metil-2-furil)-, -(5-oxo-2-pirrolidinil)-, -3-amino-1,2,4-triazol. En agentes de lavado para vajilla se utilizan los alquil-amino-1,2,4-triazoles o sus sales fisiológicamente compatibles en una concentración del 0,001 al 10 % en peso, preferentemente del 0,0025 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 0,04 % en peso. Ácidos preferidos para la formación de sal son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido carbónico, ácido sulfuroso, ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido acético, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido succínico. Son muy especialmente eficaces 5-pentil-, 5-heptil-, 5-nonil-, 5-undecil-, 5-isononil-, 5-ácido versático 10-alquil-3-amino-1,2,4-triazoles así como mezclas de estas sustancias.

En las formulaciones de limpiador se encuentran además con frecuencia agentes que contienen cloro activo, que pueden reducir claramente la corrosión de las superficies de plata. En limpiadores libres de cloro se utilizan especialmente compuestos de actividad redox orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno, tal como fenoles divalentes y trivalentes, por ejemplo hidroquinona, breznkatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol o derivados de estas clases de compuestos. También se usan con frecuencia compuestos inorgánicos de tipo sal y de tipo complejo, tales como sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Se prefieren en este sentido las sales de metal de transición, que se seleccionan del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o de cobalto, de manera especialmente preferente de los complejos de cobalto-(amina), de los complejos de cobalto-(acetato), de los complejos de cobalto-(carbonilo), de los cloruros del cobalto o del manganeso y del sulfato de manganeso. Así mismo pueden utilizarse compuestos de cinc para impedir la corrosión en el material de lavado.

En lugar de o además los agentes protectores de plata descritos anteriormente, por ejemplo los benzotriazoles, pueden utilizarse sustancias de actividad redox. Estas sustancias son preferentemente sustancias de actividad redox inorgánicas del grupo de las sales y/o de complejos de manganeso, de titanio, de zirconio, de hafnio, de vanadio, de cobalto y de cerio, encontrándose los metales preferentemente en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI.

Las sales de metal o los complejos de metal usados serán al menos parcialmente solubles en agua. Los contraiones adecuados para la formación de sal comprenden todos los aniones inorgánicos habituales cargados negativamente una, dos o tres veces, por ejemplo óxido, sulfato, nitrato, fluoruro, pero también aniones orgánicos tales como por ejemplo estearato.

Los complejos de metal en el sentido de la invención son compuestos, que se componen de un átomo central y uno o varios ligandos así como opcionalmente de manera adicional uno o varios de los aniones mencionados anteriormente. El átomo central es uno de los metales mencionados anteriormente en uno de los estados de oxidación mencionados anteriormente. Los ligandos son moléculas neutras o aniones que son monodentados o polidentados; el término "ligandos" en el sentido de la invención se explica en detalle por ejemplo en "Römpp

Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart / Nueva York, 9ª edición, 1990, página 2507". Si en un complejo de metal la carga del átomo central y la carga del / de los ligandos no se complementan hasta cero, entonces, dependiendo de si existe un exceso de carga catiónica o un exceso de carga aniónica, o bien de uno o bien de varios de los aniones mencionados anteriormente o uno o varios cationes, por ejemplo iones de sodio, potasio, amonio, se encargan de la compensación de carga. Agentes complejantes adecuados son por ejemplo citrato, acetilacetato o 1-hidroxietano-1,1-difosfonato.

La definición común en la química para "estado de oxidación" se describe por ejemplo en "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart / Nueva York, 9ª edición, 1991, página 3168".

Sales de metal y/o complejos de metal especialmente preferidos se seleccionan del grupo $MnSO_4$, citrato de Mn (II), estearato de Mn (II), acetilacetato de Mn (II), [1-hidroxietano-1,1-difosfonato] de Mn (II), V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ así como sus mezclas, de modo que los agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferidos se caracterizan por que las sales de metal y/o complejos de metal se seleccionan del grupo $MnSO_4$, citrato de Mn (II), estearato de Mn (II), acetilacetato de Mn (II), [1-Hidroxietano-1,1-difosfonato] de Mn (II), V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.

En el caso de estas sales de metal o complejos de metal se trata en general de sustancias habituales en el comercio, que pueden utilizarse con el fin de la protección frente a la corrosión de plata sin limpieza previa en los agentes de acuerdo con la invención. De este modo es adecuada por ejemplo la mezcla conocida a partir de la producción de SO_3 (procedimiento de contacto) de vanadio pentavalente y tetravalente (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_4), al igual que el sulfato de titanilo, $TiOSO_4$, generado mediante dilución de una disolución de $Ti(SO_4)_2$. Las sustancias de actividad redox inorgánicas, en particular sales de metal o complejos de metal están preferentemente recubiertas, es decir revestidas completamente con un material estanco al agua, pero fácilmente soluble a las temperaturas de limpieza, para evitar su descomposición u oxidación temprana durante el almacenamiento. Materiales de recubrimiento preferidos, que se aplican de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo procedimientos de recubrimiento en fundido según Sandwik de la industria alimentaria, son parafinas, microceras, ceras de origen natural tales como cera de carnauba, cera de candelilla, cera de abejas, alcoholes de alto punto de ebullición tales como por ejemplo hexadecanol, jabones o ácidos grasos. A este respecto se aplica el material de recubrimiento sólido a temperatura ambiente en estado fundido sobre el material que va a recubrirse, por ejemplo lanzándose material finamente dividido a recubrir en corriente continua a través de una zona de niebla de pulverización generada así mismo de manera continua del material de recubrimiento fundido. El punto de fusión tiene que seleccionarse de modo que el material de recubrimiento se disuelve fácilmente o se funde rápidamente durante el tratamiento de plata. El punto de fusión se encontrará de manera ideal en el intervalo entre 45 °C y 65 °C y preferentemente en el intervalo de 50 °C a 60 °C.

Las sales de metal y/o complejos de metal mencionados están contenidos en agentes de limpieza, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 6 % en peso, preferentemente del 0,2 al 2,5 % en peso, en cada caso con respecto al agente que contiene inhibidor de la corrosión total.

Enzimas

Para el aumento del poder de lavado o de limpieza de agentes de lavado o agentes de limpieza pueden utilizarse enzimas. A estas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se proporcionan variantes mejoradas para el uso en agentes de lavado y de limpieza, que se utilizan preferentemente de manera correspondiente. Los agentes de acuerdo con la invención contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1×10^{-6} al 5 por ciento en peso con respecto a proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento de biuret.

Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo subtilisina. Ejemplos de ello son las subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que van a asociarse a las subtilisinas, sin embargo ya no las subtilisinas en el sentido más estrecho termitasas, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7. La subtilisina Carlsberg puede obtenerse en forma desarrollada adicionalmente con el nombre comercial Alcalase® de la empresa Novozymes A / S, Bagsværd, Dinamarca. Las subtilisinas 147 y 309 se venden con los nombres comerciales Esperase®, o Savinase® de la empresa Novozymes. De la proteasa de *Bacillus lentus* DSM 5483 se derivan las variantes realizadas con la denominación BLAP®. Otras proteasas que pueden usarse son por ejemplo las enzimas que pueden obtenerse con los nombres comerciales Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym, Natalase®, Kannase® y Ovozymes® de la empresa Novozymes, las enzimas que pueden obtenerse con los nombres comerciales, Purafect®, Purafect®OxP y Properase® de la empresa Genencor, la enzima que puede obtenerse con el nombre comercial Protosol® de la empresa Advanced Biochemicals Ltd., Thane, India, la enzima que puede obtenerse con el nombre comercial Wuxi® de la empresa Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, las enzimas que pueden obtenerse con los nombres comerciales Proleather® y Protease P® de la empresa Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japón, y la enzima que puede obtenerse con la denominación Proteinasa K-16 de la empresa Kao Corp., Tokio, Japón.

Ejemplos de amilasas que pueden utilizarse de acuerdo con la invención son las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amiloliquefaciens* o de *B. stearothermophilus* así como sus perfeccionamientos mejorados para el uso en agentes de lavado y de limpieza. La enzima de *B. licheniformis* puede obtenerse de la empresa Novozymes con el nombre Termamyl® y de la empresa Genencor con el nombre Purastar®ST. Productos de perfeccionamiento de estas α -amilasas pueden obtenerse de la empresa Novozymes con los nombres comerciales Duramyl® y Termamyl®ultra, de la empresa Genencor con el nombre Purastar®OxAm y de la empresa Daiwa Seiko Inc., Tokio, Japón, como Keistase®. Las α -amilasas de *B. amiloliquefaciens* se comercializa por la empresa Novozymes con el nombre BAN®, y variantes derivadas de las α -amilasas de *B. stearothermophilus* con los nombres BSG® y Novamyl®, así mismo de la empresa Novozymes.

Además para este fin se destacan las α -amilasas de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

Además son adecuados los perfeccionamientos que pueden obtenerse con los nombres comerciales Fungamyl® de la empresa Novozymes de la α -amilasa de *Aspergillus niger* y *A. oryzae*. Un producto comercial adicional es por ejemplo la Amylase-LT®.

De acuerdo con la invención pueden utilizarse además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también para generar perácidos a partir de precursores adecuados *in situ*. A estos pertenecen por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse o perfeccionadas originalmente a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), en particular aquellas con el intercambio de aminoácidos D96L. Se comercializan por ejemplo por la empresa Novozymes con los nombres comerciales Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® y Lipex®. Además pueden utilizarse por ejemplo las cutinasas, que se han aislado originalmente a partir de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Lipasas que pueden usarse así mismo pueden obtenerse de la empresa Amano con las denominaciones Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, o Lipase CES®, Lipase AKG®, Bacillis sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase MAP® y Lipase AML®. De la empresa Genencor pueden utilizarse por ejemplo las lipasas, o cutinasas, cuyas enzimas de partida se han aislado originalmente a partir de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*. Como productos comerciales importantes adicionales se mencionan las preparaciones comercializadas originalmente por la empresa Gist-Brocades M1 Lipase® y Lipomax® y las enzimas comercializadas por la empresa Meito Sangyo KK, Japón, con los nombres Lipase MY-30®, Lipase OF® y Lipase PL®, así mismo el producto Lumafast® de la empresa Genencor.

Además pueden utilizarse enzimas que se resumen con el término hemicelulasas. A estas pertenecen por ejemplo manasas, nantanliasas, pectinliasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululananas y β -glucanasas. Manasas adecuadas pueden obtenerse por ejemplo con los nombres Gamanase® y Pektinex AR® de la empresa Novozymes, con el nombre Rohapec® B1L de la empresa AB Enzymes y con el nombre Pyrolase® de la empresa Diversa Corp., San Diego, CA, EE.UU. La β -glucanasa obtenida a partir de *B. subtilis* puede obtenerse con el nombre Cereflo® de la empresa Novozymes.

Para aumentar el efecto blanqueador pueden utilizarse 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, polifenoloxidasas). Como productos comerciales adecuados pueden mencionarse Denilite® 1 y 2 de la empresa Novozymes. De manera ventajosa se añaden de manera adicional preferentemente compuestos orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas, para reforzar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar el flujo de electrones con potenciales redox fuertemente diferentes entre las enzimas oxidantes y las manchas (mediadores).

Las enzimas proceden por ejemplo o bien originalmente de microorganismos, por ejemplo de los géneros *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, o *Pseudomonas*, y/o se producen de acuerdo con procedimientos biotecnológicos en sí conocidos mediante microorganismos adecuados, por ejemplo mediante huéspedes de expresión transgénicos de los géneros *Bacillus* u hongos filamentosos.

La purificación de las enzimas en cuestión tiene lugar preferentemente a través de un procedimiento en sí establecido, por ejemplo a través de precipitación, sedimentación, concentración, filtración de las fases líquidas, microfiltración, ultrafiltración, acción de productos químicos, desodorización o combinaciones adecuadas de estas etapas.

Las enzimas pueden utilizarse en cualquier forma establecida de acuerdo con el estado de la técnica. A estas pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en el caso de agentes líquidos o en forma de gel, disoluciones de las enzimas, de manera ventajosa en la medida de lo posible concentradas, escasas en agua y/o mezcladas con estabilizadores.

Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse tanto para la forma de administración sólida como para la forma de administración líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la disolución de enzima junto con un polímero, preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que las enzimas están encerradas tal como en un gel rígido o en aquellas del tipo núcleo-envuelta, en el que un núcleo que contiene enzima está recubiertos con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a productos químicos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican de acuerdo con métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación con vibración o de rodillo o en procesos de lecho fluidizado. De manera ventajosa los granulados de este tipo, por ejemplo mediante aplicación de agentes filmógenos poliméricos, tienen poco polvo y son estables en almacenamiento gracias al recubrimiento.

Además es posible confeccionar dos o varias enzimas juntas, de modo que un granulado individual presente varias actividades enzimáticas.

Una proteína y/o enzima puede protegerse especialmente durante el almacenamiento frente a daños tales como por ejemplo inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo por influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. En el caso de la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas se prefiere especialmente una inhibición de la proteólisis, en particular cuando los agentes contienen también proteasas. Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener para este fin estabilizadores; la provisión de agentes de este tipo representa una forma de realización preferida de la presente invención.

Un grupo de estabilizadores son inhibidores de proteasas reversibles. Con frecuencia se usan clorhidrato de benzamidina, borax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre ellos sobre todo derivados con grupos aromáticos, por ejemplo ácidos fenilborónicos orto-sustituidos, meta-sustituidos y para-sustituidos, o sus sales o ésteres. Como inhibidores de proteasas peptídicos han de mencionarse entre otros ovomucoide y leupeptina; una opción adicional es la formación de proteínas de fusión de proteasas e inhibidores peptídicos.

Otros estabilizadores de enzima son aminoalcoholes tales como mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y mezclas de los mismos, ácidos carboxílicos alifáticos hasta C₁₂, tales como ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados. También son adecuados alcoxilatos de amida de ácido graso cerrados con grupos terminales. Los ácidos orgánicos utilizados adecuados como mejorador pueden adicionalmente estabilizar una enzima contenida.

Alcoholes alifáticos inferiores, pero sobre todo polioles, tales como por ejemplo glicerol, etilenglicol, propilenglicol o sorbitol son estabilizadores de enzima adicionales utilizados con frecuencia. Así mismo se usan sales de calcio, tales como por ejemplo acetato de calcio o formiato de calcio y sales de magnesio.

Oligómeros de poliamida o compuestos poliméricos tales como lignina, copolímeros de vinilo solubles en agua o éteres de celulosa, polímeros acrílicos y/o poliamidas estabilizan la preparación de enzima entre otros frente a influencias físicas o variaciones del valor de pH. Los polímeros que contienen poliamina-N-óxido actúan como estabilizadores de enzima. Otros estabilizadores poliméricos son los polioxialquilenos C₈-C₁₈ lineales. Los alquilpoliglicósidos pueden estabilizar los componentes enzimáticos del medio de acuerdo con la invención e incluso aumentarlo en su almacenamiento. Los compuestos que contienen N reticulados actúan así mismo como estabilizadores de enzima.

Los agentes de reducción y antioxidantes aumentan la estabilidad de las enzimas frente a descomposición oxidativa. Un agente de reducción que contiene azufre es por ejemplo sulfito de sodio.

Preferentemente se usan combinaciones de estabilizadores, por ejemplo de polioles, ácido bórico y/o borax, la combinación de ácido bórico o borat, sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o borat con polioles o poliaminocompuestos y con sales reductoras. La acción de estabilizadores de péptido-aldehído se aumenta mediante la combinación con ácido bórico y/o derivados de ácido bórico y polioles y se refuerza adicionalmente mediante el uso adicional de cationes divalentes, tales como por ejemplo iones calcio.

Preferentemente se utilizan una o varias enzimas y/o preparaciones de enzima, preferentemente preparaciones de proteasa sólidas y/o preparaciones de amilasa sólidas, en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4,5 y en particular del 0,4 al 4 % en peso, en cada caso con respecto al agente que contiene enzima total.

Agentes auxiliares de disgregación

Para facilitar la descomposición de cuerpos moldeados prefabricados, es posible incorporar en estos agentes agentes auxiliares de disgregación, los denominados adyuvantes de disolución de pastillas, para acortar los tiempos de descomposición. Por adyuvantes de disolución de pastillas o aceleradores de descomposición se entienden de acuerdo con Römpp (9ª edición, volumen 6, pág. 4440) y Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6ª

edición, 1987, pág. 182-184) agentes auxiliares que proporcionan una rápida descomposición de las pastillas en agua o jugos gástricos y la liberación de los fármacos en forma reabsorbible.

5 Estas sustancias, que también se denominan adyuvantes de disolución debido a su efecto, aumentan su volumen con la entrada de agua, pudiendo aumentarse por un lado el volumen propio (hinchamiento), por otro lado pudiendo generarse también una presión a través de la liberación de gases, que pueda descomponer la pastilla en partículas más pequeñas. Los agentes auxiliares de disgregación ya conocidos son por ejemplo sistemas de carbonato / ácido cítrico, pudiendo utilizarse también otros ácidos orgánicos. Los agentes auxiliares de disgregación que se hinchan son por ejemplo polímeros sintéticos tales como polivinilpirrolidona (PVP) o polímeros naturales o sustancias naturales modificadas tales como celulosa y almidón sus derivados, alginatos o derivados de caseína.

10 Preferentemente se utilizan agentes auxiliares de disgregación 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, en cada caso con respecto al peso total del medio que contiene agente auxiliar de disgregación.

15 Como agente de disgregación preferido se utilizan en el contexto de la presente invención agentes de disgregación a base de celulosa, de modo que composiciones de agente de lavado y de limpieza preferidas contienen un agente de disgregación a base de celulosa de este tipo 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 pura presenta la composición bruta formal $(C_6H_{10}O_5)_n$ y representa considerado desde el punto de vista formal un β -1,4-poliacetil de celobiosa, que por su parte está construida por dos moléculas de glucosa. Las celulosas adecuadas se componen a este respecto de aproximadamente 500 a 5000 unidades de glucosa y tienen por lo tanto pesos moleculares promedio de 50.000 a 500.000. Como agente de disgregación a base de celulosa pueden usarse en el contexto de la presente invención también derivados de celulosa que pueden obtenerse mediante reacciones análogas a poliméricas a partir de celulosa. Tales celulosas modificadas químicamente comprenden a este respecto por ejemplo productos de esterificaciones o eterificaciones, en los que se sustituyeron átomos de hidrógeno de hidroxilo. Pero también celulosas en las que los grupos hidroxilo se sustituyeron por grupos funcionales que no estaban unidos a través de un átomo de oxígeno, pueden utilizarse como derivados de celulosa. En el grupo de los derivados de celulosa entran por ejemplo celulosas alcalinas, carboximetilcelulosa (CMC), ésteres y éteres de celulosa así como aminocelulosas.

20 Los derivados de celulosa mencionados preferentemente no se usan sólo como agente de disgregación a base de celulosa, sino en mezcla con celulosa. El contenido de estas mezclas en derivados de celulosa asciende preferentemente a por debajo del 50 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 20 % en peso, con respecto al agente de disgregación a base de celulosa. Se utiliza de manera especialmente preferida como agente de disgregación a base de celulosa, celulosa pura, que está libre de derivados de celulosa.

25 La celulosa utilizada como agente auxiliar de disgregación preferentemente no se utiliza en forma finamente dividida, sino que antes del añadirse a las premezclas que van a comprimirse se convierte en una forma más gruesa, por ejemplo se granula o compacta. Los tamaños de partícula de tales agentes de disgregación se encuentran en la mayoría de los casos por encima de 200 μm , preferentemente en al menos el 90 % en peso entre 300 y 1600 μm y en particular en al menos el 90 % en peso entre 400 y 1200 μm . Los agentes auxiliares de disgregación a base de celulosa mencionados anteriormente y descritos en detalle en los documentos citados pueden utilizarse en el contexto de la presente invención preferentemente como agentes auxiliares de disgregación y pueden obtenerse en el mercado por ejemplo con la denominación Arbocel® TF-30-HG de la empresa Rettenmaier.

30 Como agente de disgregación a base de celulosa adicional o como constituyente de este componente puede utilizarse celulosa microcristalina. Esta celulosa microcristalina se obtiene mediante hidrólisis parcial de celulosas en condiciones tales que sólo se atacan y se disuelven completamente las zonas amorfas (aproximadamente el 30% de la masa de celulosa total) de las celulosas, las zonas cristalinas (aproximadamente el 70%) en cambio quedan intactas. Una desagregación posterior de las celulosas microfinas que se generan mediante la hidrólisis proporciona las celulosas microcristalinas, que presentan tamaños de partícula primarios de aproximadamente 5 μm y por ejemplo pueden compactarse para dar granulados con un tamaño de partícula medio de 200 μm .

35 En el contexto de la presente invención, agentes auxiliares de disgregación preferidos, preferentemente un agente auxiliar de disgregación a base de celulosa, preferentemente en forma granulada, cogranulada o compactada, están contenidos en los agentes que contienen agentes de disgregación 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, en cada caso con respecto al peso total del medio que contiene agente de disgregación.

40 De acuerdo con la invención preferentemente pueden utilizarse además sistemas de riego que desprenden gas como agentes auxiliares de disgregación de pastillas. El sistema de riego que desprende gas puede componerse de una única sustancia, que libera un gas al contacto con el agua. Entre estos compuestos ha de mencionarse en particular el peróxido de magnesio, que libera oxígeno al contacto con el agua. Habitualmente el sistema de burbujeo que libera gas se compone sin embargo por su parte por al menos dos constituyentes, que reaccionan entre sí con la formación de gas. Mientras que en este caso puede concebirse y realizarse una pluralidad de sistemas, que liberan por ejemplo nitrógeno, oxígeno o hidrógeno, el sistema de burbujeo utilizado en las

composiciones de agente de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención podrá tanto desde puntos de vista económicos como desde puntos de vista ecológicos. Los sistemas de riego preferidos se componen de carbonato y/o hidrogenocarbonato de metal alcalino así como un agente de acidificación, que es adecuado para liberar dióxido de carbono a partir de las sales de metal alcalino en disolución acuosa.

5 En el caso de los carbonatos o hidrogenocarbonatos de metal alcalino se prefieren claramente las sales de sodio y de potasio por motivos de coste con respecto a las otras sales. Naturalmente no tienen que utilizarse los carbonatos o hidrogenocarbonatos de metal alcalino puros; más bien pueden preferirse mezclas de diferentes carbonatos e hidrogenocarbonatos.

10 Preferentemente se utiliza como sistema de riego del 2 al 20 % en peso, preferentemente del 3 al 15 % en peso y en particular del 5 al 10 % en peso de un carbonato o hidrogenocarbonato de metal alcalino así como del 1 al 15, preferentemente del 2 al 12 y en particular del 3 al 10 % en peso de un agente de acidificación, en cada caso con respecto al peso total del medio.

15 Como agentes de acidificación que liberan dióxido de carbono a partir de sales alcalinas en disolución acuosa, pueden utilizarse por ejemplo ácido bórico así como hidrogenosulfatos de metal alcalino, dihidrogenofosfatos de metal alcalino y otras sales inorgánicas. No obstante se usan preferentemente agentes de acidificación orgánicos, siendo el ácido cítrico un agente de acidificación especialmente preferido. En cambio pueden utilizarse también en particular los otros ácidos mono-, oligo- y policarboxílicos. De este grupo se prefieren a su vez ácido tartárico, ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido oxálico así como ácido poli(acrílico).
 20 Ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácido amidosulfónico pueden utilizarse igualmente. Puede obtenerse comercialmente y puede utilizarse así mismo preferentemente como agente de acidificación en el contexto de la presente invención Sokalan® DCS (marca comercial de BASF), una mezcla de ácido succínico (máx. 31 % en peso), ácido glutárico (máx. 50 % en peso) y ácido adípico (máx. 33 % en peso).

Se prefieren en el contexto de la presente invención agentes de acidificación en el sistema de riego del grupo de los ácidos di-, tri- y oligocarboxílicos orgánicos o mezclas.

30 Sustancias aromáticas

Como aceites perfumados o sustancias aromáticas pueden utilizarse compuestos aromáticos individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos aromáticos del tipo de los ésteres son por ejemplo acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, ciclohexilacetato de p-terc-butilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Entre los éteres figuran por ejemplo benciletil éter, entre los aldehídos por ejemplo los alcanos lineales con 8-18 átomos de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lillial y bourgeonal, entre las cetonas por ejemplo las yoyonas, α -isometilionona y metilcedrilcetona, entre los alcoholes anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, alcohol fenilético y terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos tales como limonenos y pinenos. Preferentemente se usan sin embargo mezclas de distintas sustancias olorosas, que generan en común una nota de olor correspondiente. Tales aceites perfumados pueden contener también mezclas de sustancias olorosas naturales, tal como pueden obtenerse de fuentes vegetales, por ejemplo esencia de pino, cítrico, de jazmín, de pachuli, de rosas o de ylang-ylang. Así mismo son adecuados moscatel, esencia de salvia, esencia de manzanilla, esencia de clavel, esencia de melisa, esencia de menta, esencia de rama de canela, esencia de flor de tila, esencia de enebro, esencia de vetiver, esencia de olíbano, esencia de gálbano y esencia de ládano así como esencia de hoja de naranjo, esencia de neroli, esencia de cáscara de naranjo y esencia de sándalo.

50 Las sustancias aromáticas pueden procesarse directamente, pero puede ser ventajoso también aplicar las sustancias aromáticas sobre soportes que proporcionan un aroma de larga duración mediante una liberación del olor más lenta. Como materiales de soportes de este tipo han dado buen resultado por ejemplo ciclodextrinas, pudiendo recubrirse los complejos de ciclodextrina-perfume adicionalmente también con agentes auxiliares adicionales.

55 Colorantes

Colorantes preferidos, cuya elección no causa dificultad alguna al experto, tienen una alta estabilidad en almacenamiento y una insensibilidad frente a las sustancias contenidas restantes de los agentes y contra la luz así como ninguna sustantividad marcada con respecto a los sustratos que van a tratarse con los agentes que contienen colorante tales como por ejemplo vidrio, cerámica o vajilla de plástico, para no teñir los mismos.

60

REIVINDICACIONES

1. Agente de lavado para vajilla sólido a máquina, que contiene

- 5 a) del 1 al 40 % en peso de blanqueador,
b) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo(s) no iónico(s) de fórmula general



10 que además de un resto R^1 , que representa restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 20 átomos de carbono, presentan además un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono R^2 , que se encuentra adyacente a un grupo intermedio monohidroxilado $-CH_2CH(OH)-$ y en los que x representa valores entre 1 y 40;

15 c) del 0,01 al 10 % en peso de al menos un polímero con un peso molecular de 2000 g mol^{-1} o superior, que presenta al menos una carga positiva,

caracterizado por que la relación en peso del componente b) con respecto al componente c) asciende a entre 25:1 y 100:1, preferentemente entre 30:1 y 80:1 y en particular entre 35:1 y 75:1.

20 2. Agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que contiene del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2,5 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 3,5 al 20 % en peso y en particular del 5 al 15 % en peso de blanqueador, preferentemente percarbonato de sodio.

25 3. Agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el agente de lavado para vajilla a máquina se encuentra en forma de una unidad de dosificación prefabricada, que contiene entre 0,5 y 4 g, preferentemente entre 0,8 y 3,5 g, de manera especialmente preferente entre 1,0 y 3,0 g y en particular entre 1,5 y 2,5 g de tensioactivos no iónicos.

30 4. Agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el agente de lavado para vajilla a máquina se encuentra en forma de una unidad de dosificación prefabricada, tratándose en el caso de la unidad de dosificación prefabricada de un cuerpo moldeado, preferentemente de un cuerpo moldeado de varias fases, en particular de una pastilla de una o varias fases con una cavidad cargada.

35 5. Agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente de lavado para vajilla a máquina se encuentra en forma de una unidad de dosificación prefabricada, tratándose en el caso de la unidad de dosificación prefabricada de un recipiente soluble en agua cargado, preferentemente de un cuerpo de moldeo por inyección cargado, un cuerpo de colada cargado o una bolsa de lámina cargada.

40 6. Agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que contiene del 0,02 al 7,5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,07 al 2,5 % en peso y en particular del 0,1 al 1 % en peso de al menos un polímero con un peso molecular de 2000 g mol^{-1} o superior, que presenta al menos una carga positiva.

45 7. Agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el polímero c) presenta unidades monoméricas de fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en la que cada resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 se selecciona independientemente entre sí de hidrógeno, grupo hidroxilo derivatizado, grupos alquilo C_1 a C_{30} lineales o ramificados, arilo, grupos alquilo C_{1-30} lineales o ramificados sustituidos con arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos heteroatómicos con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternizado o al menos un grupo amino con una carga positiva en el intervalo parcial del intervalo de pH de 2 a 11, o sales de los mismos, con la condición de que al menos un resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 sea un grupo orgánico heteroatómico con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternizado o al menos un grupo amino con una carga positiva.

55 8. Agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el polímero c) contiene como unidades monoméricas sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

60 9. Agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la relación en peso del componente b) con respecto al componente c) asciende a entre 25:1 y 100:1, preferentemente entre 28:1 y 90:1, de manera especialmente preferente entre 33:1 y 80:1 y en particular entre 35:1 y 70:1.

10. Agente de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que contiene del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 15 al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 70 % en peso y en particular del 25 al 65 % en peso de uno o varios ayudantes solubles en agua.

- 5 11. Uso de agentes de lavado para vajilla a máquina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para la limpieza y el aclarado de cristalería.