

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 920**

51 Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2008 E 08774678 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2188361**

54 Título: **Agentes de limpieza**

30 Prioridad:

17.09.2007 DE 102007044418

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

02.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 523 920 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

Agentes de limpieza

5 La presente solicitud de patente describe agentes de limpieza, en particular agentes de limpieza para la limpieza a máquina de vajilla. El objeto de la presente solicitud son, en particular, agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato que contienen agentes de sustitución de fosfato.

10 Hoy en día se plantean frecuentemente mayores exigencias a la vajilla lavada a máquina que a la vajilla lavada a mano. Así, después de la limpieza a máquina, la vajilla no solamente debe estar completamente libre de restos de alimentos, sino tampoco presentar, por ejemplo, ninguna mancha blanquecina debida a la dureza del agua o a otras sales minerales que procedan, a causa de la falta de humectante, de gotas de agua que se han secado.

15 Los agentes modernos para el lavado a máquina de la vajilla cumplen con estas exigencias gracias a la integración de principios activos de limpieza, cuidado, desendurecimiento del agua y con actividad de aclarado y son conocidos por el consumidor, por ejemplo, como agentes de lavado de la vajilla "2 en 1" o "3 en 1". Como constituyente esencial para el éxito de la limpieza así como del aclarado, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla previstos para el consumidor final privado contienen ayudantes. Estos ayudantes aumentan, por un lado, la alcalinidad del baño de limpieza, emulsionándose y saponificándose con alcalinidad creciente las grasas y los aceites y, por otro lado, reducen mediante complejación de los iones calcio contenidos en el baño acuoso la dureza de agua del baño de limpieza. Han resultado ayudantes particularmente eficaces los fosfatos de metal alcalino que, por este motivo, forman el constituyente principal de la mayor parte de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla disponibles en el mercado.

25 Mientras que, por tanto, los fosfatos en vista de su efecto de desendurecimiento y de alcalinización como constituyente de agentes para el lavado a máquina de la vajilla son muy valorados, su empleo desde el punto de vista ecológico se considera problemático, ya que una parte considerable del fosfato llega a las aguas a través de las aguas residuales domésticas y desempeña, en particular en caso de aguas estancadas (lagos, represas), un papel considerable en su fertilización excesiva. Como consecuencia de este fenómeno denominado también eutrofización se redujo considerablemente el uso de trifosfato pentasódico en agentes de lavado de materiales textiles en algunos países, por ejemplo, EEUU, Canadá, Italia, Suecia, Noruega mediante disposiciones legales y en Suiza se prohibió por completo. En Alemania, los agentes de lavado desde 1984 ya solo pueden contener como máximo el 20 % de este ayudante.

35 Como sustancias de sustitución o reemplazo de fosfato se emplean en agentes de lavado de materiales textiles, además de ácido nitrilotriacético, sobre todo silicatos de sodio-aluminio (zeolitas). Sin embargo, estas sustancias por distintos motivos no son adecuadas para el empleo en agentes para el lavado a máquina de la vajilla. Como alternativas a los fosfatos de metal alcalino en agentes para el lavado a máquina de la vajilla se discuten, por tanto, en la bibliografía una serie de sustancias de sustitución, de las cuales se han de destacar en particular los citratos.

40 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato que contienen, además de un citrato, también carbonatos, blanqueadores y enzimas se describen, por ejemplo, en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692 020 B1 (Henkel KGaA).

45 Al grupo de los complejantes para desendurecer el agua que se emplean preferentemente en agentes para el lavado a máquina de la vajilla pertenecen también los fosfonatos orgánicos, tal como se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE 10 2004 015 41 (Henkel KGaA).

50 La adición de carboximetilulinas en combinación con fosfonatos específicos como ayudantes a agentes para lavado de materiales textiles sin blanqueador se describe en la solicitud de patente europea EP 1 408 103 A1 (N.V. Solutia).

55 A pesar de los esfuerzos realizados hasta la fecha, los fabricantes de agentes para el lavado a máquina de la vajilla hasta ahora no han conseguido facilitar agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato o reducidos en fosfato que, en relación con su rendimiento de limpieza y aclarado así como en particular también su rendimiento de inhibición de depósitos, sean comparables a los agentes de limpieza habituales que contienen fosfato o que incluso superan a los mismos. Sin embargo, una igualdad de rendimiento de este tipo es una condición para la introducción con éxito en el mercado de sustancias de sustitución de fosfato en agentes de limpieza, ya que la mayor parte de los consumidores finales, a pesar de la amplia discusión pública de política medioambiental, siempre se decidirá en
60 contra de un producto ecológicamente ventajoso cuando el mismo, en relación con su precio y/o su rendimiento, no se corresponda con el estándar del mercado.

65 Considerando esta situación de partida, por tanto, el objetivo de la presente solicitud consistía en facilitar un agente para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato o reducido en fosfato que, tanto en relación con su rendimiento de limpieza y aclarado como en relación con su inhibición de depósitos, fuese comparable a agentes de limpieza convencionales que contienen fosfato o que incluso superase a los mismos.

Sorprendentemente, se ha comprobado que para la solución del objetivo que se ha mencionado anteriormente son adecuados agentes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen una combinación de carboximetilululina y blanqueador de oxígeno, siempre que estos agentes para el lavado a máquina de la vajilla no contengan fosfonato.

5 Por tanto, un primer objeto de la presente solicitud es un agente para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato que contiene

- a) carboximetilululina
- b) blanqueador de oxígeno,

10 caracterizado por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla no contiene fosfonato.

15 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen como su primer componente esencial carboximetilululina.

20 Se denomina inulina a un polisacárido de moléculas de fructosa acumulado en plantas tales como aguaturma, achicoria, dalia, alcachofa, diente de león o ágave como sustancia de reserva. La longitud de cadena de estos polisacáridos asciende hasta a 100 moléculas. Las cadenas de fructosa lineales de las inulinas, que están enlazadas habitualmente mediante enlaces $\beta(2-1)$, por norma general están cerradas por una unidad de glucosa. Las unidades de fructosa dentro de la cadena llevan 3 grupos hidroxilo que se pueden carboxialquilar con formación de éter. En los productos del procedimiento, el hidrógeno del grupo hidroxilo está sustituido por un grupo carboxialquilo, en el caso de las carboximetilululinas empleadas de acuerdo con la invención, por un grupo carboximetilo.

25 Las carboximetilululinas preferentes están caracterizadas por que por molécula de fructosa, como media de 0,5 a 3 grupos hidroxilo, preferentemente de 1,0 a 3 grupos hidroxilo y en particular de 2,0 a 3,0 grupos hidroxilo están carboximetilados.

30 Las carboximetilululinas preferentes presentan una masa molar en el intervalo de 1000 a 10000, preferentemente de 1200 a 7000, preferentemente de 1400 a 4000 y en particular de 1500 a 3000.

La parte en peso de carboximetilululina en el peso total de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes es, en relación con el peso total del agente para el lavado a máquina de la vajilla, del 2,0 al 40 % en peso, preferentemente de 2,0 al 20 % en peso y en particular del 4,0 al 10 % en peso.

35 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen, además de las carboximetilululinas para reducir la dureza del agua, preferentemente de forma adicional ayudantes. A los ayudantes pertenecen en particular silicatos, carbonatos y cosoportes orgánicos tales como los citratos.

40 Preferentemente, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen como ayudante filosilicatos cristalinos de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$ y H_2O , en la que M representa sodio o hidrógeno, x, un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferentes para x 2, 3 o 4 y refiriéndose y a un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20.

45 Se pueden emplear también silicatos sódicos 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 preferentemente están retardados en cuanto a la disolución y presentan propiedades de lavado secundario.

50 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes en el marco de la presente invención contienen del 2 al 15 % en peso, preferentemente del 3 al 12 % en peso y en particular del 4 al 8 % en peso de silicato o silicatos.

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

Como cosoportes orgánicos se han de mencionar en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliactales, dextrinas y cosoportes orgánicos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

60 Las sustancias ayudantes orgánicas útiles son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que se pueden emplear en forma del ácido libre y/o sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan 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, azúcares ácidos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que no se haya de poner objeción a un empleo de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen, además de su efecto de soporte, típicamente también la propiedad de un componente de acidificación y, por tanto, sirven también para el ajuste de un

valor de pH más bajo y más suave de agentes de lavado o limpieza. En particular, en este caso se han de mencionar ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos.

5 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención particularmente preferentes están caracterizados por que el agente para el lavado de la vajilla contiene, respectivamente en relación con el peso total del agente para lavado de la vajilla, del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso y en particular del 25 al 60 % en peso de ayudantes del grupo de los silicatos, carbonatos y citratos.

10 Como ayudantes son adecuados además policarboxilatos poliméricos, estos son, por ejemplo, la sales de metal alcalino del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol.

15 Son polímeros adecuados en particular poliacrilatos que presentan preferentemente una masa molecular de 2000 a 20000 g/mol. A causa de su superior solubilidad, pueden ser preferentes de este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta que presentan masas molares de 2000 a 10000 g/mol y, de forma particularmente preferente, de 3000 a 5000 g/mol.

20 Además son adecuados policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado particularmente adecuados los 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 masa molecular relativa, en relación con ácidos libres, en general es de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 a 50000 g/mol y en particular de 30000 a 40000 g/mol.

25 El contenido de agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes de policarboxilatos (co)poliméricos preferentemente es del 0,5 al 20 % en peso y en particular del 3 al 10 % en peso, respectivamente en relación con el peso total de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla.

30 Algunas formulaciones ilustrativas para los agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato de acuerdo con la invención preferentes de este tipo se pueden obtener de la siguiente tabla:

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

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]
Carboximetilululina	2 a 15	2 a 10	4 a 10
Citrato/ácido cítrico	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Carbonato/hidrogenocarbonato	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Blanqueador de oxígeno	4 a 15	6 a 15	6 a 15
Fosfonato	-- *	--	--
Misc	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

35 Como otro constituyente esencial además de la carboximetilululina, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen un blanqueador de oxígeno. Tienen una importancia particular entre los compuestos que sirven de blanqueador que proporcionan H₂O₂ en agua el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidrato y el perborato sódico monohidrato. Otros blanqueadores útiles son, por ejemplo, peroxopirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales perácidas que suministran H₂O₂ o perácidos tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperacelaico, ftaloiminoperácido o diácido diperdodecanoico. Además se pueden emplear también blanqueadores del grupo de los blanqueadores orgánicos. Son blanqueadores orgánicos típicos los peróxidos de diacilo tales como, por ejemplo, peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos en particular los peroxiácidos de alquilo y los peroxiácidos de arilo.

45 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato preferentes están caracterizados por que el agente para el lavado de la vajilla, respectivamente en relación con el peso total del agente para el lavado de la vajilla, contiene del 1,0 al 20 % en peso, preferentemente del 4,0 al 18 % en peso y en particular del 8 al 15 % en peso de un blanqueador de oxígeno, preferentemente del 1,0 al 20 % en peso, preferentemente del 4,0 al 18 % en peso y en particular del 8 al 15 % en peso de percarbonato sódico.

50 Para conseguir durante la limpieza a temperaturas de 60 °C y por debajo un efecto de blanqueo mejorado, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente activadores del blanqueo. Como activadores del blanqueo se pueden emplear compuestos que dan como resultado

ácidos peroxocarboxílicos alifáticos en condiciones de perhidrólisis con, preferentemente, 1 a 10 átomos de C, en particular 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico eventualmente sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo eventualmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliaciladas, habiendo resultado particularmente adecuada la tetraacetilendiamina (TAED).

Estos activadores del blanqueo, en particular TAED, se emplean preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 8 % en peso, en particular del 2 al 8 % en peso y de forma particularmente preferente del 2 al 6 % en peso, respectivamente en relación con el peso total de los agentes que contienen activador de blanqueo.

Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar se pueden emplear también los denominados catalizadores de blanqueo. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metal de transición que intensifican el blanqueo o complejos de metal de transición, tales como, por ejemplo, complejos de saleno o complejos de carbonilo con Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También se pueden usar como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede que contienen N así como complejos de amina con Co, Fe, Cu y Ru.

Con particular preferencia se emplean complejos del manganeso en el nivel de oxidación II, III, IV o IV que contienen preferentemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones donadoras N, NR, PR, O y/o S. Preferentemente se emplean ligandos que presentan funciones donadoras de nitrógeno. A este respecto es particularmente preferente emplear catalizador o catalizadores de blanqueo en los agentes de acuerdo con la invención que contienen como ligado macromolecular 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Son complejos de manganeso adecuados, por ejemplo, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ y $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla caracterizados por que contienen además un catalizador de blanqueo seleccionado del grupo de las sales de metal de transición y complejos de metal de transición que intensifican el blanqueo, preferentemente del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me₄-TACN) se prefieren de acuerdo con la invención, ya que mediante los catalizadores de blanqueo que se han mencionado anteriormente se puede mejorar significativamente en particular el resultado de la limpieza.

Los complejos de metal de transición que intensifican el blanqueo que se han mencionado anteriormente, en particular con los átomos centrales Mn y Co, se emplean 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 forma particularmente preferente del 0,01 % en peso al 0,30 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del agente que contiene catalizador de blanqueo. Sin embargo, en casos especiales se puede emplear también más catalizador de blanqueo.

Algunas formulaciones ilustrativas de agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato preferentes se pueden obtener de la siguiente tabla:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]
Carboximetilulinina	2 a 15	2 a 10	4 a 10
Citrato/ácido cítrico	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Carbonato/hidrogenocarbonato	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Percarbonato sódico	4 a 15	6 a 15	6 a 15
Activador/catalizador de blanqueo	0,01 a 5	0,1 a 5	1 a 5
Fosfonato	--	--	--
Misc	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención están caracterizados además por que no contienen fosfonatos. Sorprendentemente, el efecto de limpieza y aclarado así como la inhibición de depósitos de los agentes de acuerdo con la invención se pudo mejorar por la ausencia de fosfonato.

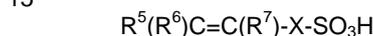
Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato de acuerdo con la invención preferentes contienen como otro constituyente un copolímero que comprende

- 5 i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
 ii) otro u otros monómeros iónicos y/o no iónicos.

La parte en peso del copolímero en el peso total del agente para el lavado a máquina de la vajilla preferentemente es del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 4 al 18 % en peso, de forma particularmente preferente del 6 al 15 % en peso y en particular del 6 al 12 % en peso.

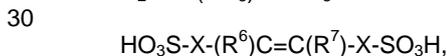
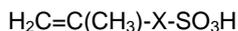
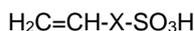
10 Estos copolímeros, que además de un monómero que contiene grupos ácido sulfónico comprenden al menos otro monómero iónico o no iónico, pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes.

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



20 en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representan -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ 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)-

25 Entre estos monómeros se prefieren aquellos de las fórmulas



35 en las que R^6 y R^7 independientemente entre sí se seleccionan de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)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)-

40 Monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferidos son a este respecto ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como mezclas de los ácidos mencionados o de sus sales solubles en agua.

45 En los polímeros, 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.

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

55 La masa molar 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. Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferidos se caracterizan por que los copolímeros presentan masas molares de 2000 a 200.000 g mol⁻¹, preferentemente de 4000 a 25.000 g mol⁻¹ y en particular de 5000 a 15.000 g mol⁻¹.

60 En una primera forma de realización preferente, los copolímeros además de al menos un monómero que contiene grupos ácido sulfónico comprenden además al menos un monómero iónico.

Se prefieren de acuerdo con la invención agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato que contienen

- 65 a) carboximetilululina

- b) blanqueador de oxígeno
- c) copolímero que comprende

- 5 i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- ii) otros monómeros iónicos,

caracterizados por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla no contiene ningún fosfonato.

10 Como monómeros iónicos se emplean con particular preferencia ácidos carboxílicos insaturados. Se prefieren en particular ácidos carboxílicos insaturados de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 se refieren, independientemente entre sí, a -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o a -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

Por tanto, se prefieren en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato que contienen

- 20 a) carboximetilulina
- b) blanqueador de oxígeno
- c) copolímero que comprende

- 25 i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros que contienen grupos carboxilo de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 se refieren, independientemente entre sí, a -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o a -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

30 caracterizado por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla no contiene ningún fosfonato.

35 Son monómeros que contienen grupos carboxilo particularmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilomalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas.

Algunas formulaciones ilustrativas de agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato preferentes se pueden obtener de la siguiente tabla:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]
Carboximetilulina	2 a 15	2 a 10	4 a 10
Citrato/ácido cítrico	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Carbonato/hidrogenocarbonato	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Percarbonato sódico	4 a 15	6 a 15	6 a 15
Activador/catalizador de blanqueo	0,01 a 5	0,1 a 5	1 a 5
Copolímero ¹	4 a 16	4 a 16	4 a 16
Fosfonato	--	--	--
Misc	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

¹ Copolímero que comprende

- 45 i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros que contienen grupos carboxilo de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 se refieren, independientemente entre sí, a -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o a -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

En una segunda forma de realización preferente, los copolímeros comprenden, además de al menos un monómero que contiene grupos ácido sulfónico, además al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo.

5 Como monómeros no iónicos se emplean preferentemente monómeros de fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que R^1 a R^3 se refieren, independientemente entre sí, a -H, -CH₃ o -C₂H₅, X se refiere a un grupo espaciador opcionalmente presente que está seleccionado de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH- y R^4 se refiere a un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o a un resto insaturado preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

10 Por lo tanto, otro objeto preferente de la presente solicitud son agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato que contienen

- 15 a) carboximetilululina
b) blanqueador de oxígeno
c) copolímero que comprende

20 i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
ii) monómeros de fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que R^1 a R^3 se refieren, independientemente entre sí, a -H, -CH₃ o -C₂H₅, X se refiere a un grupo espaciador opcionalmente presente que está seleccionado de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH- y R^4 se refiere a un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o a un resto insaturado preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono,

25 caracterizado por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla no contiene ningún fosfonato.

30 Son monómeros no iónicos particularmente preferentes buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexino, 1-octeno, α -olefinas con 10 o más átomos de carbono tales como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefina C₂₂, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, éster de metilo de ácido acrílico, éster de etilo de ácido acrílico, éster de propilo de ácido acrílico, éster de butilo de ácido acrílico, éster de pentilo de ácido acrílico, éster de hexilo de ácido acrílico, éster de metilo de ácido metacrílico, *N*-(metil)acrilamida, éster de 2-etilhexilo de ácido acrílico, éster de 2-etil-hexilo de ácido metacrílico, *N*-(2-etilhexil)acrilamida, éster de octilo de ácido acrílico, éster de octilo de ácido metacrílico, *N*-(octil)acrilamida, éster de laurilo de ácido acrílico, éster de laurilo de ácido metacrílico, *N*-(lauril)acrilamida, éster de estearilo de ácido acrílico, éster de estearilo de ácido metacrílico, *N*-(estearil)acrilamida, éster de behenilo de ácido acrílico, éster de behenilo de ácido metacrílico y *N*-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

40 Algunas formulaciones ilustrativas de agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato preferentes se pueden obtener de la siguiente tabla:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]
Carboximetilululina	2 a 15	2 a 10	4 a 10
Citrato/ácido cítrico	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Carbonato/hidrogenocarbonato	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Percarbonato sódico	4 a 15	6 a 15	6 a 15
Activador/catalizador de blanqueo	0,01 a 5	0,1 a 5	1 a 5
Copolímero ¹	4 a 16	4 a 16	4 a 16
Fosfonato	--	--	--
Misc	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

¹ Copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

ii) monómeros de fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que R^1 a R^3 se refieren, independientemente entre sí, a -H, -CH₃ o -C₂H₅, X se refiere a un grupo espaciador opcionalmente presente que está seleccionado de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH- y R^4 se refiere a un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o a un resto insaturado preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

Se prefieren en particular copolímeros que contienen, además de los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico, también monómeros tanto iónicos como no iónicos. De acuerdo con la invención se prefieren agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato, caracterizados por que el copolímero c) comprende

- 5
- i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
 ii) monómeros que contienen grupos carboxilo
 iii) otros monómeros no iónicos.
- 10 Algunas formulaciones ilustrativas de agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato preferentes se pueden obtener de la siguiente tabla:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]
Carboximetilulina	2 a 15	2 a 10	4 a 10
Citrato/ácido cítrico	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Carbonato/hidrogenocarbonato	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Percarbonato sódico	4 a 15	6 a 15	6 a 15
Activador/catalizador de blanqueo	0,01 a 5	0,1 a 5	1 a 5
Copolímero ¹	4 a 16	4 a 16	4 a 16
Fosfonato	--	--	--
Misc	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

¹ Copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

ii) monómeros que contienen grupos carboxilo

iii) otros monómeros no iónicos

15 Mediante el empleo de los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico que se han descrito anteriormente se pueden mejorar claramente, en comparación con acrilatos poliméricos o copoliméricos convencionales sin grupo ácido sulfónico, la formación de depósitos y el resultado de aclarado.

20 Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener además tensioactivos. En el grupo de los tensioactivos se cuentan los tensioactivos no iónicos, los aniónicos, los catiónicos y los anfóteros.

25 Con particular preferencia, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen un tensioactivo o tensioactivos no iónicos, siendo la parte en peso del o de los tensioactivos no iónicos en el peso total del agente para el lavado a máquina de la vajilla preferentemente del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso y en particular del 3 al 6 % en peso.

30 Como tensioactivos no iónicos se pueden emplear todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Como tensioactivos no iónicos son adecuados, por ejemplo, alquilglucósidos de fórmula general RO(G)_x en la que R se corresponde con un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificación de metilo, en particular ramificación de metilo en posición 2, con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x que indica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en 1,2 a 1,4. También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de *N*-alquilo de coco-*N,N*-dimetil-amina y óxido de *N*-alquilo de sebo-*N,N*-

dihidroxietilamina y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente no asciende a más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de esto. Otra clase de tensioactivos no iónicos empleados preferentemente, que se emplean como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son ésteres de alquilo de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

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

Por tanto, con particular preferencia se emplean tensioactivos no iónicos etoxilados que se han obtenido de monohidroxicanolos C₆₋₂₀ o alquilfenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 moles, preferentemente más de 15 moles y en particular más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Un tensioactivo no iónico particularmente preferente se obtiene de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), preferentemente un alcohol C₁₈ y al menos 12 moles, preferentemente al menos 15 moles y en particular al menos 20 moles de óxido de etileno. Entre estos se prefieren, en particular, los denominados "etoxilatos de intervalo estrecho". Con particular preferencia se emplean además combinaciones de uno o varios alcoholes de grasa de sebo con 20 a 30 OE y antiespumantes de silicona.

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

Los tensioactivos no iónicos adecuados que presentan puntos de fusión o reblandecimiento en el intervalo de temperaturas mencionado son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o altamente viscosos. Si se emplean tensioactivos no iónicos que son altamente viscosos a temperatura ambiente, se prefiere que los mismos presenten una viscosidad por encima de 20 Pa·s, preferentemente por encima de 35 Pa·s y en particular por encima de 40 Pa·s. También se prefieren tensioactivos no iónicos que poseen una consistencia cérea a temperatura ambiente, en función de su fin de aplicación.

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

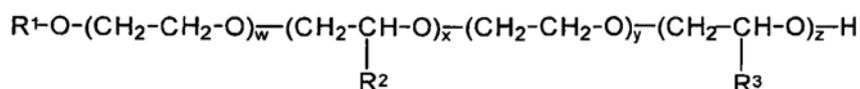
El tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente posee, preferentemente, unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente, tales unidades de OP ascienden hasta el 25 % en peso, de forma particularmente preferente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa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

Los tensioactivos a emplear preferentemente proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos construidos estructuralmente de forma más complicada, tales como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos

de (OP/OE/OP)). Tales tensioactivos no iónicos (OP/OE/OP) además se caracterizan por un buen control de espuma.

Otros tensioactivos no iónicos a emplear de forma particularmente preferente con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente contienen del 40 al 70 % de un combinado de polímero de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno que contiene el 75 % en peso de un polímero de bloques inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y el 25 % en peso de un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

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



en la que R¹ se refiere a un resto alquilo o alqueniilo C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; cada grupo R² o R³ independientemente entre sí está seleccionado de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los índices w, x, y, z independientemente entre sí se refieren a números enteros de 1 a 6.

Los tensioactivos no iónicos preferentes de la fórmula anterior se pueden preparar mediante métodos conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxido de etileno o alquileo. El resto R¹ en la anterior fórmula puede variar dependiendo de la procedencia del alcohol. Si se emplean fuentes nativas, el resto R¹ presenta una cantidad par de átomos de carbono y, por norma general, no está ramificado, prefiriéndose los restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de grasa de coco, palma, sebo u oleílico. Los alcoholes que se pueden obtener de fuentes sintéticas son, por ejemplo, los alcoholes de Guerbet o restos con ramificación de metilo en posición 2 o lineales y con ramificación de metilo mezclados, tal como están presentes habitualmente en restos oxoalcohol. Independientemente del tipo del alcohol empleado para la preparación de los tensioactivos no iónicos contenidos en los agentes, se prefieren tensioactivos no iónicos en los que R¹ en la anterior fórmula se refiere a un resto alquilo con 6 a 24, preferentemente 8 a 20, de forma particularmente preferente 9 a 15 y en particular 9 a 11 átomos de carbono.

Como unidad de óxido de alquileo que está contenida de forma alterna con respecto a la unidad de óxido de etileno en los tensioactivos no iónicos preferentes se considera, además de óxido de propileno, en particular óxido de butileno. Pero también son adecuados otros óxidos de alquileo en los que R² o R³ están seleccionados, independientemente entre sí, entre -CH₂CH₂-CH₃ o -CH(CH₃)₂. Preferentemente se emplean tensioactivos no iónicos de la anterior fórmula en los que R² o R³ se refiere a un resto -CH₃, w y x, independientemente entre sí, a valores de 3 o 4 e y y z, independientemente entre sí, a valores de 1 o 2.

En resumen, en particular se prefieren tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo C₉₋₁₅ con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la baja viscosidad requerida y de acuerdo con la invención se pueden emplear con particular preferencia.

Los tensioactivos de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², en la que R¹ y R² se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo o alqueniilo C₂₋₄₀ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; A, A', A'' y A''', independientemente entre sí, se refieren a un resto del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y w, x, y y z se refieren a valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, y y/o z también 0, son preferentes de acuerdo con la invención.

Algunas formulaciones ilustrativas de agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato preferentes se pueden obtener de la siguiente tabla:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]
Carboximetilululina	2 a 15	2 a 10	4 a 10
Citrato/ácido cítrico	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Carbonato/hidrogenocarbonato	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Percarbonato sódico	4 a 15	6 a 15	6 a 15

Activador/catalizador de blanqueo	0,01 a 5	0,1 a 5	1 a 5
Copolímero ¹	4 a 16	4 a 16	4 a 16
Tensioactivo no iónico	2 a 9	3 a 8	4 a 7
Fosfonato	--	--	--
Misc	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

¹ Copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

ii) monómeros que contienen grupos carboxilo de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 se refieren, independientemente entre sí, a -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o a -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono

Mediante el empleo de los tensioactivos no iónicos descritos a continuación con un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos alquilo terminales se puede mejorar claramente, en comparación con alcoholes grasos polialcoxilados convencionales sin grupo hidroxilo libre, la formación de depósitos y el resultado del aclarado.

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

10 Son particularmente preferentes tensioactivos de la fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado alifático con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x se refiere a valores entre 0,5 y 1,5 así como y a un valor de al menos 15.

15 Además se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal de la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 y R^2 , independientemente entre sí, se refieren a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí está seleccionado entre -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, sin embargo preferentemente a -CH₃, y x e y, independientemente entre sí, se refieren a valores entre 1 y 32, refiriéndose en particular tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

20 Otros tensioactivos no iónicos que se pueden emplear preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal con la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, en la que R^1 y R^2 se refieren a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 a H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x a valores entre 1 y 30, k y j a valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor x es ≥ 2 , entonces cada R^3 en la fórmula anterior $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ puede ser diferente. R^1 y R^2 preferentemente son restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose en particular restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 se prefieren en particular H, -CH₃ o -CH₂CH₃. Los valores particularmente preferentes para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

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

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

ES 2 523 920 T3

Se prefieren en particular tensioactivos en los que los restos R¹ y R² presentan de 9 a 14 átomos de C, R³ se refiere a H y x adopta valores de 6 a 15.

5 Algunas formulaciones ilustrativas de agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato particularmente preferentes se pueden obtener de la siguiente tabla:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]
Carboximetilululina	2 a 15	2 a 10	4 a 10
Citrato/ácido cítrico	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Carbonato/hidrogenocarbonato	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Percarbonato sódico	4 a 15	6 a 15	6 a 15
Activador/catalizador de blanqueo	0,01 a 5	0,1 a 5	1 a 5
Copolímero ¹	4 a 16	4 a 16	4 a 16
Tensioactivo no iónico ²	2 a 9	3 a 8	4 a 7
Fosfonato	--	--	--
Misc	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

¹ Copolímero que comprende

- i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros que contienen grupos carboxilo de fórmula R¹(R²)C=C(R³)COOH, en la que R¹ a R³ se refieren, independientemente entre sí, a -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o a -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono

² tensioactivo no iónico poli(oxialquilado) cerrado con grupo terminal con al menos un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos alquilo terminales

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

15 Evidentemente, los tensioactivos no iónicos que se han mencionado anteriormente se pueden emplear no solamente como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. A este respecto se denominan mezclas de tensioactivos no las mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad se incluyen en una de las fórmulas generales que se han mencionado anteriormente, sino más bien aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos que se pueden describir mediante 20 varias de las fórmulas generales que se han mencionado anteriormente.

25 Además de los ingredientes que se han descrito anteriormente tales como ayudantes o blanqueadores y tensioactivos, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes contienen otros ingredientes, preferentemente principios activos del grupo de los polímeros con actividad de lavado y limpieza, las enzimas, los inhibidores de corrosión, fragancias o colorantes.

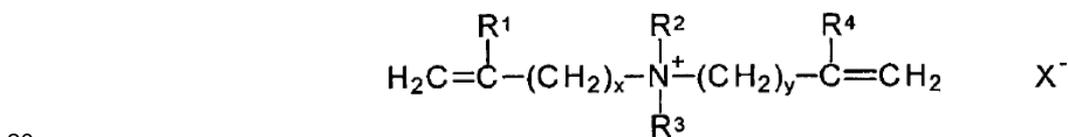
Al grupo de los polímeros con actividad de lavado o limpieza pertenecen, por ejemplo, los polímeros de aclarado y/o polímeros con actividad de desendurecimiento, en particular los polímeros catiónicos o anfóteros.

30 "Polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención son polímeros que portan una carga positiva en la molécula de polímero. Esta 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 35 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.

5 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.

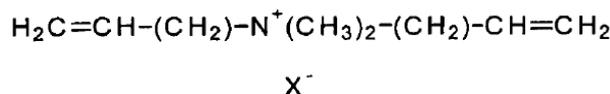
10 Los agentes de lavado o limpieza preferentes, en particular los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes, están caracterizados por que contienen un polímero a) que presenta unidades monoméricas de fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en la que cada resto R^1, R^2, R^3, R^4 se selecciona independientemente entre sí de hidrógeno, grupo hidroxil derivatizado, grupos alquilo C_{1-30} 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. En el contexto de la presente solicitud, los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen como unidad monomérica un compuesto de fórmula general



25 en la que R^1 y R^4 representan, independientemente entre sí, H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono; R^2 y R^3 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, dodecylbencenosulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o mezclas de los mismos.

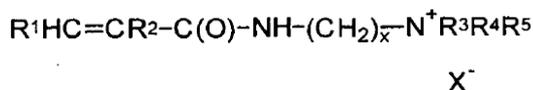
30 Restos preferidos R^1 y R^4 en la fórmula anterior se seleccionan de $-CH_3, -CH_2-CH_3, -CH_2-CH_2-CH_3, -CH(CH_3)-CH_3, -CH_2-OH, -CH_2-CH_2-OH, -CH(OH)-CH_3, -CH_2-CH_2-CH_2-OH, -CH_2-CH(OH)-CH_3, -CH(OH)-CH_2-CH_3$ y $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

35 Se prefieren muy especialmente polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de la anterior fórmula general, en la que R^1 y R^4 representan H, R^2 y R^3 representan metilo y x e y son en cada caso 1. Las unidades monoméricas correspondientes de fórmula



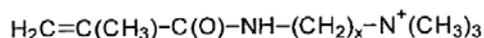
se denominan en el caso de X^- = cloruro también como DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

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



45 en la que R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 representan, independientemente entre sí, un resto alquilo o hidroxialquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente representan un resto alquilo lineal o ramificado seleccionado de $-CH_3, -CH_2-CH_3, -CH_2-CH_2-CH_3, -CH(CH_3)-CH_3, -CH_2-OH, -CH_2-CH_2-OH, -CH(OH)-CH_3, -CH_2-CH_2-CH_2-OH, -CH_2-CH(OH)-CH_3, -CH(OH)-CH_2-CH_3$ y $-(CH_2CH_2-O)_nH$ y x representa un número entero entre 1 y 6.

50 Se prefieren muy especialmente en el contexto de la presente solicitud polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de la anterior fórmula general, en la que R^1 representa H y R^2, R^3, R^4 y R^5 representan metilo y x representa 3. Las unidades monoméricas correspondientes de fórmula



$$\text{X}^-$$

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

5 De acuerdo con la invención, preferentemente se usan polímeros que contienen como unidades monoméricas sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

10 Los polímeros anfóteros mencionados anteriormente no presentan solo 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, el ácido (met)acrílico, el ácido (dimetil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y derivados de los mismos, los ácidos alilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico o los ácidos alilfosfónicos.

15 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 / alquilmecacrilato / alquilaminoetilmetacrilato / alquilmecacrilato así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados catiónicamente derivatizados y opcionalmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos.

20 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 metacroiletilbetaina / metacrilato.

25 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.

30 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 metacrilamidoalquiltrialquilamonio / cloruro de dimetil(dialil)amonio / ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio / cloruro de dimetil(dialil)amonio / ácido alquil-(met)acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio.

35 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.

40 En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, los polímeros se encuentran en forma preconfeccionada. Para la confección de los polímeros son adecuadas a este respecto, entre otras cosas

- 45 - 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;
- 50 - 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 °C;
- 55 - la granulación conjunta de los polímeros con materiales de soporte inertes, preferentemente con materiales de soporte del grupo de las sustancias con actividad de lavado o de limpieza, de manera especialmente preferente del grupo de las sustancias soporte (ayudantes) o las sustancias de co-soporte.

60 Los agentes de lavado o limpieza contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros que se han mencionado anteriormente en cantidades preferentemente entre el 0,01 y el 10 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del agente de lavado o limpieza. Sin embargo, en el marco de la presente solicitud se prefieren aquellos agentes de lavado o limpieza en los que la parte en peso de los polímeros catiónicos y/o anfóteros está entre el 0,01 y el 8 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 4 % en peso, de

forma particularmente preferente entre el 0,01 y el 2 % en peso y en particular entre el 0,01 y el 1 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del agente para el lavado a máquina de la vajilla.

Para aumentar el rendimiento de lavado o de limpieza de agentes de lavado o limpieza se pueden emplear enzimas. A esto pertenecen, en particular, proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas así como, preferentemente, sus mezclas. Estas enzimas en principio son de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles variantes mejoradas para el empleo en agentes de lavado o limpieza, contienen enzimas preferentemente en cantidades totales del 1×10^6 al 5 % en peso en relación con la proteína activa. La concentración de proteína se puede determinar con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo, el procedimiento de BCA o el procedimiento de biuret. Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo subtilisina. Son ejemplos de esto las subtilisinas BPN' y Carlsberg así como sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas a asignar a las subtilasas, sin embargo, ya no a las subtilisinas en el sentido más riguroso termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

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

De acuerdo con la invención se pueden emplear además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también para generar a partir de precursores adecuados perácidos *in situ*. A esto pertenecen, por ejemplo, las lipasas obtenibles originalmente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o perfeccionadas, en particular aquellas con la sustitución de aminoácido D96L. Además se puede emplear, por ejemplo, las cutinasas que se han aislado originalmente de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Se pueden emplear además lipasas o cutinasas cuyas enzimas de partida se han aislado originalmente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

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

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

Las enzimas se pueden emplear en cualquier forma establecida en el estado de la técnica. A esto pertenecen, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posibles, pobres en agua y/o mezcladas con estabilizantes.

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

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

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

Preferentemente se emplean una o varias enzimas y/o preparaciones enzimáticas, preferentemente preparaciones de proteasa y/o preparaciones de amilasa sólidas, en cantidades del 0,1 al 6 % en peso, preferentemente del 0,2 al 5 % en peso y en particular del 0,4 al 5 % en peso, respectivamente en relación con todo el agente que contiene enzima.

5

Un agente para el lavado a máquina de la vajilla preferente contiene, por ejemplo

- a) del 4 al 35 % en peso de carboximetilululina
- b) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico
- 10 c) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo o tensioactivos no iónicos
- d) del 0,5 al 25 % en peso de copolímero o copolímeros que comprenden
 - i) monómero o monómeros que contienen grupos ácido
 - 15 ii) otro u otros monómeros iónicos y/o no ionogénicos
- e) del 1,0 al 6 % en peso de enzima

y está exento de fosfonato.

20 Algunas formulaciones ilustrativas adicionales de agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato preferentes se pueden obtener de la siguiente tabla:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]
Carboximetilululina	2 a 15	2 a 10	4 a 10
Citrato/ácido cítrico	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Carbonato/hidrogenocarbonato	10 a 35	10 a 30	15 a 30
Percarbonato sódico	4 a 15	6 a 15	6 a 15
Activador/catalizador de blanqueo	0,01 a 5	0,1 a 5	1 a 5
Copolímero ¹	4 a 16	4 a 16	4 a 16
Tensioactivo no iónico	2 a 9	3 a 8	4 a 7
Amilasa	sí	sí	sí
Proteasa	sí	sí	sí
Fosfonato	--	--	--
Misc	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

¹ Copolímero que comprende

- i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros que contienen grupos carboxilo de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 se refieren, independientemente entre sí, a -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o a -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono

25 Los inhibidores de la corrosión vítrea impiden la aparición de enturbiamientos, 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 de complejos de magnesio y cinc.

30 El espectro de las sales de cinc preferentes de acuerdo con la invención, preferentemente de ácidos orgánicos, de forma particularmente preferente de ácidos carboxílicos orgánicos, 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 por debajo de 0,01 mg/l, hasta aquellas sales que 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.

35

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 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 lavado o 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 0,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene inhibidor de la corrosión vítrea.

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. De acuerdo con la invención se prefieren 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles o sus sales fisiológicamente compatibles, empleándose estas sustancias con particular preferencia en una concentración del 0,001 al 10 % en peso, preferentemente del 0,025 al 2 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,01 al 0,04 % en peso.

Como aceites perfumados o fragancias pueden utilizarse en el marco de la presente invención compuestos individuales de sustancia olorosa, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Preferentemente se usan sin embargo mezclas de distintas sustancias olorosas, que generan en común una nota de olor agradable. 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.

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

Colorantes preferidos, cuya elección no causa dificultad alguna al experto, tienen una alta estabilidad en almacenamiento y una insensibilidad frente a los restantes ingredientes 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 materiales textiles, vidrio, cerámica o vajilla de plástico, para no teñir los mismos.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención pueden estar presentes confeccionados en forma sólida o líquida, pero también por ejemplo como combinación de formas de presentación sólidas y líquidas.

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

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

Las fases individuales de agentes polifásicos pueden presentar estados de agregación iguales o diferentes. En particular se prefieren agentes para el lavado a máquina de la vajilla que presentan al menos dos fases sólidas diferentes y/o al menos dos fases líquidas y/o al menos una fase sólida y al menos una líquida.

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

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

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

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

10 Estas sustancias que, a causa de su efecto, se denominan también "disgregantes", aumentan con la entrada de agua su volumen, pudiéndose ampliar por un lado el volumen propio (hinchamiento), pudiéndose generar por otro lado también, a través de la liberación de gases, una presión que hace que la pastilla se descomponga en partículas más pequeñas. Son coadyuvantes de desintegración conocidos desde hace tiempo, por ejemplo, sistemas de carbonato/ácido cítrico, pudiéndose emplear también otros ácidos orgánicos. Los coadyuvantes de desintegración que se hinchan son, por ejemplo, polímeros sintéticos tales como polivinilpirrolidona (PVP) o polímeros naturales o sustancias naturales modificadas, tales como celulosa y almidón y sus derivados, alginatos o derivados de caseína.

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

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

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

35 De acuerdo con la invención preferentemente además se pueden emplear sistemas efervescentes que generan gas como coadyuvantes de desintegración de pastilla. El sistema efervescente que genera gas puede estar compuesto de una única sustancia que libera un gas con el contacto con agua. Entre estos compuestos se ha de mencionar en particular el peróxido de magnesio que libera oxígeno con el contacto con el agua. Sin embargo, los sistemas efervescentes preferentes consisten al menos en dos constituyentes que reaccionan entre sí formando gas, por ejemplo, de carbonato y/o hidrogenocarbonato de metal alcalino así como un agente de acidificación que es adecuado para liberar de las sales de metal alcalino en solución acuosa dióxido de carbono. Como agentes de acidificación que liberan dióxido de carbono en solución acuosa de las sales alcalinas se pueden emplear, por ejemplo, ácido bórico así como hidrogenosulfatos de metal alcalino, dihidrogenofosfatos de metal alcalino y otras sales inorgánicas. No obstante, preferentemente se usan agentes de acidificación orgánicos, siendo el ácido cítrico un agente de acidificación particularmente preferente. Se prefieren agentes de acidificación en el sistema efervescente del grupo de los ácidos di-, tri- y oligocarboxílicos orgánicos o sus mezclas.

45 Además, el objeto de la presente solicitud es un procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas, mediante el empleo de agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato de acuerdo con la invención, introduciéndose mediante dosificación los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentemente al atravesar un programa de lavado de vajilla, antes del comienzo del ciclo de lavado principal o en el transcurso del ciclo de lavado principal en el espacio interno de un lavavajillas. La introducción por dosificación o la entrada del agente de acuerdo con la invención en el espacio interno del lavavajillas se puede realizar manualmente, sin embargo, preferentemente se dosifica el agente a través de la cámara de dosificación del lavavajillas al espacio interno del lavavajillas. En el transcurso del procedimiento de limpieza preferentemente no se dosifica más agente ablandador de agua ni más agente de aclarado al espacio interno del lavavajillas. Un kit para un lavavajillas que comprende

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

65 Tal como se ha descrito al principio, los agentes de acuerdo con la invención, frente a agentes para el lavado a máquina de la vajilla convencionales, se caracterizan por un efecto mejorado de aclarado. Por tanto, un objeto de la presente solicitud es además el uso de un agente para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato de acuerdo con la invención como agente de aclarado durante el lavado a máquina de la vajilla.

Ejemplos

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

Materia prima	V1 [% en peso]	V2 [% en peso]	V3 [% en peso]	E1 [% en peso]
Fosfato	33	--	--	--
Citrato	--	30	24	30
Fosfonato	2,0	2,0	2,0	--
CMI	--	4,0	8,0	4,0
Copolímero ¹	12,0	12,0	12,0	12,0
Carbonato sódico	28,0	28,0	28,0	28,0
Percarbonato sódico	10,0	10,0	10,0	10,0
TAED	2,4	2,4	2,4	2,4
Proteasa	2,0	2,0	2,0	2,0
Amilasa	1,8	1,8	1,8	1,8
Tensioactivo no iónico	5,0	5,0	5,0	5,0
Misc	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

¹ copolímero que contiene grupos ácido sulfónico

El aspecto global de los artículos lavados se valoró mediante la escala de valoración indicada más adelante. Los resultados están indicados en la siguiente tabla (los valores indicados resultan como valores medios de 3 ensayos):

10

	V1	V2	V3	E1
Formación de depósitos	Vidrio 4,0 Acero inoxidable 3,2	Vidrio 2,2 Acero inoxidable 1,9	Vidrio 3,0 Acero inoxidable 2,9	Vidrio 4,8 Acero inoxidable 5,0
Promedio	3,6	2,1	3,0	4,9

Escala de valoración formación de depósitos: 10 = ninguna formación de depósitos a 0 = intensa formación de depósitos;

REIVINDICACIONES

1. Agente para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato que contiene
 - 5 a) carboximetilulina,
b) blanqueador de oxígeno,
caracterizado por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla no contiene ningún fosfonato.
- 10 2. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el agente para el lavado de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 2,0 al 40 % en peso, preferentemente del 2,0 al 20 % en peso y en particular del 4,0 al 10 % en peso de carboximetilulina.
- 15 3. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente para el lavado de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso y en particular del 25 al 60 % en peso de ayudantes del grupo de los silicatos, carbonatos y citratos.
- 20 4. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente para el lavado de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 1,0 al 20 % en peso, preferentemente del 4,0 al 18 % en peso y en particular del 8 al 15 % en peso de un blanqueador de oxígeno, preferentemente del 1,0 al 20 % en peso, preferentemente del 4,0 al 18 % en peso y en particular del 8 al 15 % en peso de percarbonato sódico.
- 25 5. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que contiene un activador de blanqueo seleccionado del grupo de las sales de metal de transición y complejos de metal de transición intensificadores del blanqueo, preferentemente del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me₃-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazacilononano (Me₄-TACN).
- 30 6. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente para el lavado de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene tensioactivo no iónico en cantidades del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso y en particular del 3 al 6 % en peso.
- 35 7. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 4 al 18 % en peso, de forma particularmente preferente del 6 al 15 % en peso y en particular del 6 al 12 % en peso de copolímero o copolímeros que comprenden
 - 40 i) monómero o monómeros que contienen grupos ácido
ii) otro u otros monómeros iónicos y/o no ionogénicos.
- 45 8. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes que contiene
 - a) del 4 al 35 % en peso de carboximetilulina
 - b) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico
 - c) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo o tensioactivos no iónicos
 - d) del 0,5 al 25 % en peso de copolímero o copolímeros que comprenden
 - 50 i) monómero o monómeros que contienen grupos ácido
ii) otro u otros monómeros iónicos y/o no ionogénicos
 - e) del 1,0 al 6 % en peso de enzima.
- 55 9. Procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas con empleo del agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 60 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que en el transcurso del procedimiento de limpieza no se dosifica más agente ablandador de agua ni más agente de aclarado al espacio interno del lavavajillas.
- 65 11. Kit para un lavavajillas que comprende
 - a) un agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8;
 - b) una instrucción que indica al consumidor que se tiene que usar el agente para el lavado a máquina de la vajilla sin adición de un agente de aclarado y/o una sal de ablandamiento.