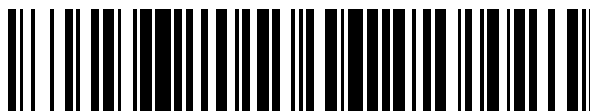


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 435**

51 Int. Cl.:

C11D 3/10 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2009** **E 09795392 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015** **EP 2367920**

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

30 Prioridad:

19.12.2008 DE 102008063801

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

04.02.2016

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
FJI Patents Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

SENDOR-MÜLLER, DOROTA;
ZIPFEL, JOHANNES;
KESSLER, ARND;
NITSCH, CHRISTIAN y
MÜLLER, SVEN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 558 435 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente para el lavado a máquina de la vajilla

- 5 La presente solicitud describe agentes para el lavado a máquina de la vajilla, a procedimientos para el lavado a máquina de la vajilla con empleo de estos agentes para el lavado de la vajilla así como al uso de estos agentes para el lavado de la vajilla para mejorar el rendimiento de limpieza en el lavado a máquina de la vajilla.
- 10 Frecuentemente, a vajilla lavada a máquina se plantean mayores exigencias que a vajilla lavada a mano. De este modo se valora como no impecable una vajilla a primera vista completamente limpia de restos de alimentos cuando, después del lavado a máquina de la vajilla, todavía presenta decoloraciones que se deben, por ejemplo, a la deposición de colorantes vegetales sobre la superficie de la vajilla.
- 15 Para obtener una vajilla sin manchas se emplean agentes de blanqueo en los agentes para el lavado a máquina de la vajilla. Para la activación de estos agentes de blanqueo y para conseguir, en caso de limpieza a temperaturas de 60 °C y por debajo, un efecto mejorado de blanqueo, por norma general los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen además activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, habiendo resultado particularmente eficaces en particular los catalizadores de blanqueo.
- 20 Se han puesto límites al empleo de estos agentes de blanqueo a causa de incompatibilidades con otros ingredientes con actividad de lavado o limpieza, tales como, por ejemplo, enzimas, o a causa de problemas de estabilidad durante el almacenamiento de agentes de lavado y limpieza que contienen agentes de blanqueo. Esto se aplica, en particular, también a agentes de lavado o limpieza líquidos.
- 25 Una posibilidad técnica de mejorar el rendimiento de limpieza de agentes para el lavado a máquina de la vajilla, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin agentes de blanqueo, consiste en el aumento de la alcalinidad de estos agentes. 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 por ello 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 ser 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.
- 30
- 35 Mientras que los fosfatos, por tanto, en vista de su efecto ventajoso como constituyente de agentes para el lavado a máquina de la vajilla son muy valorados, su empleo desde el punto de vista de la protección del medio ambiente es sin embargo 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
- 40 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.
- 45 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.
- 50 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato que contienen, además de un citrato, también carbonatos, agentes de blanqueo y enzimas se describen, por ejemplo, en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692 020 B1 (Henkel KGaA).
- 55 El documento US 4704233 (Procter & Gamble) desvela agentes de lavado sin agente de blanqueo que incluyen EDDS y carbonato.
- 60 Otra alternativa a los fosfatos de metal alcalino que se emplea como único ayudante, sin embargo preferentemente en combinación con citratos, es el ácido metilglicindiacético (MGDA). Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen MGDA se describen, por ejemplo en la patente europea EP 906 407 B1 (Reckitt Benckiser) o en la solicitud de patente europea EP 1 113 070 A2 (Reckitt Benckiser).
- 65 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 que, en relación con su rendimiento de limpieza y aclarado así como en particular también su rendimiento de inhibición de depósitos, sean comparables a agentes de limpieza que contienen fosfato o que incluso superen a los mismos. Sin embargo,

una igualdad de rendimiento de este tipo es una condición para la introducción con éxito en el mercado de agentes de limpieza sin fosfato, ya que la mayor parte de los consumidores finales, a pesar de la amplia discusión pública de temas de política medioambiental, siempre se decidirá en 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.

Otra posibilidad técnica de mejorar el rendimiento de limpieza de agentes para el lavado a máquina de la vajilla consiste en el empleo de agentes de blanqueo. Para la activación de estos agentes de blanqueo y para conseguir, en caso de limpieza a temperaturas de 60 °C y por debajo, un efecto mejorado de blanqueo, por norma general los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen además activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, habiendo resultado particularmente eficaces en particular los catalizadores de blanqueo.

Se han puesto límites al empleo de estos agentes de blanqueo a causa de incompatibilidades con otros ingredientes con actividad de lavado o limpieza, tales como, por ejemplo, enzimas, o a causa de problemas de estabilidad durante el almacenamiento de agentes de lavado y limpieza que contienen agentes de blanqueo. Esto se aplica, en particular, también a agentes de lavado o limpieza líquidos.

Por tanto, se plantea el objetivo de facilitar agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato y sin agente de blanqueo que se caractericen por un perfil de limpieza mejorado en relación con ensuciamientos sensibles a blanqueo típicos, tales como ensuciamientos por té. Por tanto, se debían poner a disposición agentes de limpieza mejorados en cuanto al rendimiento así como procedimientos de limpieza correspondientes.

Este objetivo se resuelve mediante la adición de ácido etilendiamindisuccínico a una formulación de agente de limpieza que contiene carbonato a base de citrato. Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato que contienen como complejante ácido etilendiamindisuccínico se describen, por ejemplo, en la solicitud internacional de patente WO 2006/029806 A1 (BASF).

Por tanto, un primer objeto de la presente invención es un agente para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato y sin agente de blanqueo, de baja alcalinidad, que contiene:

- a) del 5 al 60 % en peso de citrato
- b) (hidrogeno)carbonato
- c) del 2 al 40 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico,

caracterizado por que la proporción en peso de los componentes b) y c) se encuentra entre 1:5 y 10:1 y por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 2 al 20 % en peso de copolímero aniónico que comprende

- i) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos carboxílicos
- ii) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos sulfónicos
- iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención tienen baja alcalinidad. Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla presenta un valor de pH (solución al 10 %; 20 °C) entre 9 y 11,5, preferentemente entre 9,6 y 11,6.

Un primer constituyente esencial de agentes de acuerdo con la invención es el citrato. La denominación "citrato" a este respecto comprende tanto el ácido cítrico como sus sales, en particular sus sales de metal alcalino. Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención particularmente preferentes contienen, con respecto a su peso total, del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de citrato.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen, aparte de los citratos, como ayudantes adicionales carbonatos y/o hidrogenocarbonatos. El grupo de los carbonatos e hidrogenocarbonatos se resume en el marco de la presente solicitud mediante la denominación (hidrogeno)carbonato.

Es particularmente preferente el empleo de (hidrogeno)carbonato o (hidrogeno)carbonatos, preferentemente (hidrogeno)carbonato o (hidrogeno)carbonatos de metal alcalino, de forma particularmente preferente (hidrogeno)carbonato de sodio o (hidrogeno)carbonato de potasio en cantidades del 2,0 al 50 % en peso, preferentemente del 4,0 al 45 % en peso y en particular del 8,0 al 40 % en peso en relación con el peso total del agente para el lavado a máquina de la vajilla.

Como tercer constituyente esencial, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen ácido etilendiamindisuccínico (EDDS), estando caracterizados los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del

3,0 al 35 % en peso, preferentemente del 4,0 al 30 % en peso y en particular del 8,0 al 25 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico.

5 La denominación "ácido etilendiamindisuccínico" (EDDS) comprende, aparte de los ácidos libres, también sus sales, por ejemplo, sus sales de sodio o potasio. En relación con la parte en peso empleada en los agentes de acuerdo con la invención del ácido etilendiamindisuccínico, en el caso del empleo de la sal de ácido hay que basarse en la parte en peso del ácido libre, es decir, se tiene que recalcular de la parte en peso de la sal a la parte en peso del ácido.

10 En relación con el aumento del rendimiento de limpieza de té de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención ha resultado ser esencial la proporción en peso de los constituyentes empleados en estos agentes (hidrogeno)carbonato b) y ácido etilendiamindisuccínico c). Mediante el cumplimiento de proporciones en peso específicas se puede mejorar el rendimiento de limpieza de té de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención, habiendo resultado particularmente ventajosas proporciones en peso de los componentes (hidrogeno)carbonato b) y ácido etilendiamindisuccínico c) entre 3:5 y 8:1, preferentemente entre 1:1 y 6:1 y en particular entre 1:1 y 4:1.

Algunas formulaciones ilustrativas adicionales de agentes para el lavado a máquina de la vajilla se pueden obtener de la siguiente tabla (no de acuerdo con la invención):

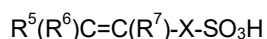
Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfato	-- *	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 3:5 y 8:1 ²⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 6:1 ³⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 4:1 * "--" significan en esta al igual que en todas las siguientes tablas: la formulación está exenta de este constituyente				

20 Sorprendentemente, se comprobó que se puede mejorar el rendimiento de limpieza de té de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención mediante la adición de polímeros que contienen grupos ácido sulfónico. Por tanto, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes están caracterizados por que, con respecto a su peso total, contienen del 2,0 al 20 % en peso, preferentemente del 2,5 al 15 % en peso y en particular del 2,5 al 10 % en peso de copolímero aniónico que comprende i) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos carboxílicos ii) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos sulfónicos iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

30 Como ácido o ácidos carboxílicos insaturados se emplean con particular preferencia 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.

35 Son ácidos carboxílicos insaturados particularmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotonico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Evidentemente se pueden emplear también los ácidos dicarboxílicos insaturados.

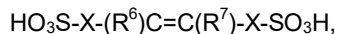
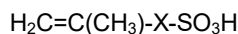
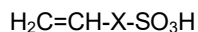
40 En el caso de los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico se prefieren aquellos de fórmula



45 en la que R⁵ a R⁷ independientemente entre sí representan -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 o -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono,

y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de $-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de las fórmulas



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

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.

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.

La distribución de monómeros de los sulfonatos poliméricos utilizados preferentemente de acuerdo con la invención asciende en copolímeros que solo contienen monómeros de los grupos de los ácidos carboxílicos insaturados i) y de los ácidos sulfónicos insaturados 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 ii) y del 10 al 50 % en peso de monómero del grupo i), en cada caso con respecto al polímero.

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 $g\text{mol}^{-1}$, preferentemente de 4000 a 25.000 $g\text{mol}^{-1}$ y en particular de 5000 a 15.000 $g\text{mol}^{-1}$.

En otra forma de realización preferente, los sulfonatos poliméricos, aparte de monómero que contiene grupos carboxilo y monómero que contiene grupos ácido sulfónico, comprenden además al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo. Gracias al empleo de estos polímeros modificados de forma hidrófoba se ha podido mejorar en particular el rendimiento de aclarado de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención.

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 $-H$, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X se refiere a un grupo espaciador opcionalmente presente que está seleccionado de $-CH_2-$, $-C(O)O-$ 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.

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-etilhexilo 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.

Algunas formulaciones ilustrativas adicionales de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de la siguiente tabla:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Sulfocopolímero	2 a 20	2,0 a 20	2,0 a 20	2,5 a 15
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 3:5 y 8:1				
²⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 6:1				
³⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 4:1				

- 5 Aparte de los ayudantes que se han descrito anteriormente, los agentes de acuerdo con la invención contienen preferentemente además al menos un cosoporte orgánico. Como cosoportes orgánicos se han de mencionar en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, dextrinas y fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.
- 10 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 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,
- 15 así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen, además de su efecto de soporte, típicamente también la propiedad de un componente de acidificación y, por tanto, sirven también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más suave de agentes de lavado o limpieza. En particular, en este caso se han de mencionar ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos.
- 20 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes contienen menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,5 % en peso y en particular menos del 0,1 % en peso de ácido metilglicindiacético (MGDA) o sus sales. Las agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención muy particularmente preferentes están exentos de ácido metilglicindiacético o sus sales.
- 25 Los fosfonatos complejantes comprenden, además del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, una serie de diferentes compuestos tales como, por ejemplo, ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP). En la presente solicitud se prefieren en particular hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos, el 1-hidroxietan-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia como cosoporte. Preferentemente se emplea como sal sódica, reaccionando la sal disódica de forma neutra y la sal tetrasódica de forma alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se consideran, preferentemente, etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Preferentemente se emplean en forma de las sales sódicas que reaccionan de forma neutra, por ejemplo como sal hexasódica de EDTMP o como sal hepta- y octa-sódica de DTPMP. A este respecto se usan como soportes de la clase de los fosfonatos preferentemente HEDP. Además, los aminoalcanofosfonatos poseen una capacidad excelente de unión a metales
- 35 pesados. Por consiguiente, en particular cuando los agentes contienen también blanqueador, puede ser preferente emplear aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o mezclas de los fosfonatos mencionados.
- Un agente para el lavado a máquina de la vajilla preferente en el marco de la presente solicitud contiene uno o
- 40 varios fosfonatos del grupo
- a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o sus sales;
- b) ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;
- c) ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y/o sus sales;
- d) ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sus sales;
- 45 e) ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o sus sales;
- f) ácido hexametildiamintetra(metilenfosfónico) (HDTMP) y/o sus sales;
- g) ácido nitrilotri(metilenfosfónico) (NTMP) y/o sus sales.

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

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

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

Algunas formulaciones ilustrativas adicionales de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes tablas (formulaciones 1 a 4 no de acuerdo con la invención):

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	1 a 8	1 a 8	1,2 a 6	1,2 a 6
Sulfocopolímero	0 a 20	0 a 20	0 a 20	0 a 20
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Ingrediente	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	1 a 8	1 a 8	1,2 a 6	1,2 a 6
Sulfocopolímero	2 a 20	2,0 a 20	2,0 a 20	2,5 a 15
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 3:5 y 8:1 ²⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 6:1 ³⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 4:1				

Para aumentar o ajustar la alcalinidad, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes contienen hidróxido o hidróxidos de metal alcalino. Los hidróxidos de metal alcalino se emplean en los agentes de limpieza preferentemente en cantidades por debajo del 12 % en peso, preferentemente entre el 2 y el 10 % en peso y en particular entre el 3 y el 8 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del agente de limpieza.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes contienen menos del 2 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso y en particular menos del 0,5 % en peso de silicato. Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención muy particularmente preferentes están exentos de silicato.

Como otro constituyente, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención pueden contener una enzima o enzimas. A esto pertenecen, en particular, proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas así como, preferentemente, sus mezclas. Estas enzimas en principio

son de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles variantes mejoradas para el empleo en agentes de lavado o limpieza que se emplean correspondientemente con preferencia. Los agentes de lavado o limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales del 1×10^6 al 5 % en peso en relación con la proteína activa. La concentración de proteína se puede determinar con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo, el procedimiento de BCA o el procedimiento de biuret.

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

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

Para aumentar el efecto de blanqueo se pueden emplear, de acuerdo con la invención, oxidorreductasas, por ejemplo, oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, poilfenoloxidasas).

Ventajosamente se añaden además preferentemente compuestos orgánicos, de forma particularmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas para intensificar (potenciadores) la actividad de las respectivas oxidorreductasas o para garantizar (mediadores) en caso de potenciales redox muy diferentes entre las enzimas oxidantes y los ensuciamientos el flujo de electrones.

Una proteína y/o enzima se puede proteger en particular durante el almacenamiento frente a daños tales como, por ejemplo, inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo, por influencias físicas, oxidación o escisión 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.

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

Como alternativa, las enzimas tanto para la forma de presentación sólida como para la líquida se pueden encapsular, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que las enzimas están encerradas como en un gel solidificado o en aquellas del tipo núcleo-envuelta, en las que un núcleo que contiene 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 de blanqueo 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.

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

- 5 Como se puede ver de las anteriores explicaciones, la proteína enzimática forma solo una fracción del peso total de preparaciones enzimáticas habituales. Las preparaciones de proteasa y amilasa empleadas preferentemente de acuerdo con la invención contienen entre el 0,1 y el 40 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 30 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,4 y el 20 % en peso y en particular entre el 0,8 y el 10 % en peso de la proteína enzimática.

10 Algunas formulaciones ilustrativas adicionales de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes tablas (formulaciones 1-4 no de acuerdo con la invención):

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	0 a 8	0 a 8	0 a 8	0 a 8
Sulfocopolímero	0 a 20	0 a 20	0 a 20	0 a 20
Preparación o preparaciones enzimáticas	0,1 a 12	0,2 a 10	0,2 a 10	0,5 a 8
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Ingrediente	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	1 a 8	1 a 8	1,2 a 6	1,2 a 6
Sulfocopolímero	2 a 20	2,0 a 20	2,0 a 20	2,5 a 15
Preparación o preparaciones enzimáticas	0,1 a 12	0,2 a 10	0,2 a 10	0,5 a 8
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 3:5 y 8:1 ²⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 6:1 ³⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 4:1				

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

20 Como tensioactivos no iónicos se pueden emplear, básicamente, todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Como tensioactivos no iónicos son adecuados, por ejemplo, alquilglucósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R se corresponde con un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificación de metilo,

particularmente con ramificación de metilo en posición 2, con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que se refiere a una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, preferentemente a glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en de 1,2 a 1,4.

Pueden ser adecuados también tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de N-alquilo de coco-N,N-dimetilamina y óxido de N-alquilo de sebo-N,N-dihidroxietilamina y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente asciende a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de los mismos.

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

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 monohidroxiálcanoles C₆₋₂₀ o alquiflenoles 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".

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 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.

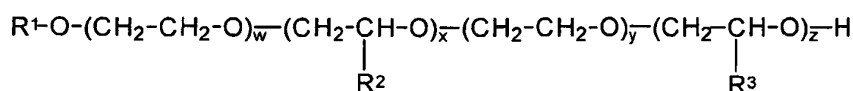
El tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente posee, preferentemente, unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente, tales unidades de OP ascienden hasta el 25 % en peso, de forma particularmente preferente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa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

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 ser 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 alquilenos. Entre los mismos a su vez se prefieren los tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, estando unidos respectivamente de uno a diez grupos OE u OA entre sí, antes de que siga un bloque de los otros grupos en cada caso. En este caso se prefieren tensioactivos no iónicos de la fórmula general



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

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

Como unidad de óxido de alquilenos 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 alquilenos en los que R^2 o R^3 están seleccionados, independientemente entre sí, entre $-CH_2CH_2-CH_3$ o $-CH(CH_3)_2$. Preferentemente se emplean tensioactivos no iónicos de la anterior fórmula en los que R^2 o R^3 se refiere a un resto $-CH_3$, w y x , independientemente entre sí, a valores de 3 o 4 e y y z , independientemente entre sí, a valores de 1 o 2.

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

Los tensioactivos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que R^1 y R^2 se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo o alqueniilo C_{2-40} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; A , A' , A'' y A''' , independientemente entre sí, se refieren a un resto del grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$; y w , x , y y z se refieren a valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x , y y/o z también 0, son preferentes de acuerdo con la invención.

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

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

Además se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal de la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 y R^2 , independientemente entre sí, se refieren a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí está seleccionado entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, sin embargo preferentemente se refiere a $-CH_3$, y x e y , independientemente entre sí, se refieren a valores entre 1 y 32, prefiriéndose muy en particular tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

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

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

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

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

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.

Otro grupo de tensioactivos no iónicos preferentes son tensioactivos de la fórmula general $R^1O(alqO)_xM(Oalq)_yOR^2$, en la que

- R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, un resto alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, dado el caso hidroxilado con 4 a 22 átomos de carbono;
- alq se refiere a un resto alquilo ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono;
- x e y , independientemente entre sí, se refieren a valores entre 1 y 70; y
- M se refiere a un resto alquilo del grupo CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 y CHR^3CHR^4 , representando R^3 y R^4 independientemente entre sí un resto alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono.

La parte en peso de este tensioactivo no iónico específico en el peso total del agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención en una forma de realización preferente se encuentra entre el 0,05 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 8 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 5 % en peso y en particular entre el 1 y 3 % en peso.

El grupo de los tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1O(alqO)_xM(Oalq)_yOR^2$ comprende una serie de compuestos particularmente preferentes.

En una primera forma de realización preferente, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen como tensioactivo no iónico A un tensioactivo de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, en la que

- 5 -R, R^1 y R^2 se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo o resto alqueno con 6 a 22 átomos de carbono;
 -x e y se refieren, independientemente entre sí, a valores entre 1 y 40.

10 Se prefieren en particular compuestos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, en la que R se refiere a un resto alquilo lineal saturado con 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente 10 a 14 átomos de carbono y n y m presentan independientemente entre sí valores de 20 a 30. Se pueden obtener compuestos correspondientes por ejemplo mediante reacción de alquildioles $HO-CHR-CH_2-OH$ con óxido de etileno, realizándose después una reacción con un epóxido de alquilo para cerrar las funciones OH libres con configuración de un dihidroxiéter.

15 En otra forma de realización preferente, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-$, en la que

- 20 - R^1 y R^2 se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo o resto alqueno con 4 a 22 átomos de carbono;
 - R^3 y R^4 se refieren, independientemente entre sí, a H o a un resto alquilo o resto alqueno con 1 a 18 átomos de carbono y
 -x e y se refieren, independientemente entre sí, a valores entre 1 y 40.

25 Se prefieren en particular compuestos de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que R^3 y R^4 se refieren a H y los índices x e y adoptan, independientemente entre sí, valores de 1 a 40, preferentemente de 1 a 15.

30 Se prefieren en particular compuestos de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que los restos R^1 y R^2 representan independientemente entre sí restos alquilo saturados con 4 a 14 átomos de carbono y los índices x e y adoptan, independientemente entre sí, valores de 1 a 15 y en particular de 1 a 12.

Además se prefieren aquellos compuestos de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en los que uno de los restos R^1 y R^2 está ramificado.

35 Se prefieren muy en particular compuestos de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que los índices x e y adoptan, independientemente entre sí, valores de 8 a 12.

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

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

50 Un agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención particularmente preferente comprende

- a) del 5 a 40 % en peso de citrato
 b) del 0,1 al 8 % en peso de preparación enzimática de amilasa y/o proteasa
 c) del 4,0 al 30 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico
 55 d) (hidrogeno)carbonato
 e) del 2,0 al 20 % en peso de copolímero aniónico que comprende

- i) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos carboxílicos
 ii) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos sulfónicos
 60 iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no iónicos

f) del 0,2 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico,

encontrándose la proporción en peso de los componentes b) y c) entre 1:1 y 6:1.

65

Algunas formulaciones ilustrativas adicionales de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes tablas (formulaciones 1 a 4 no de acuerdo con la invención):

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	0 a 8	0 a 8	0 a 8	0 a 8
Sulfocopolímero	0 a 20	0 a 20	0 a 20	0 a 20
Tensioactivo no iónico	0,1 a 15	0,1 a 15	0,5 a 8	0,5 a 8
Preparación o preparaciones enzimáticas	0 a 12	0 a 12	0 a 8	0 a 8
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Ingrediente	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	1 a 8	1 a 8	1,2 a 6	1,2 a 6
Sulfocopolímero	2 a 20	2,0 a 20	2,0 a 20	2,5 a 15
Tensioactivo no iónico	0,1 a 15	0,1 a 15	0,5 a 8	0,5 a 8
Preparación o preparaciones enzimáticas	0,1 a 12	0,2 a 10	0,2 a 10	0,5 a 8
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 3:5 y 8:1				
²⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 6:1				
³⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 4:1				

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

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

15 Los disolventes orgánicos que se pueden emplear en los agentes de acuerdo con la invención proceden preferentemente del grupo de los alcoholes mono- o polihidroxílicos, alcanolaminas o glicoléteres, siempre que sean miscibles con agua en el intervalo de concentraciones indicado. Preferentemente, los disolventes se seleccionan de etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerol, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, metiléter de etilenglicol, etiléter de etilenglicol, propiléter de etilenglicol, mono-n-butiléter de etilenglicol, metiléter de dietilenglicol, etiléter de di-etilenglicol, metil-, etil- o propiléter de propilenglicol, metil- o etiléter de dipropilenglicol, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butiléter así como

20 mezclas de estos disolventes.

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

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

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

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla caracterizados por que, con respecto a su peso total, contienen amina orgánica y/o alcanolamina, preferentemente etanolamina, en cantidades del 0,1 al 16 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 8 % en peso y en particular del 1,0 al 6 % en peso, se prefieren particularmente de acuerdo con la invención.

Algunas formulaciones ilustrativas adicionales de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes tablas (formulaciones 1 a 4 no de acuerdo con la invención):

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	0 a 8	0 a 8	0 a 8	0 a 8
Sulfocopolímero	0 a 20	0 a 20	0 a 20	0 a 20
Tensioactivo no iónico	0 a 15	0 a 15	0 a 8	0 a 8
Preparación o preparaciones enzimáticas	0 a 12	0 a 12	0 a 8	0 a 8
Disolvente orgánico	0,1 a 15	0,2 a 10	0,5 a 8,0	1,0 a 6,0
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Ingrediente	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	1 a 8	1 a 8	1,2 a 6	1,2 a 6
Sulfocopolímero	2 a 20	2,0 a 20	2,0 a 20	2,5 a 15
Tensioactivo no iónico	0,1 a 15	0,1 a 15	0,5 a 8	0,5 a 8
Preparación o preparaciones enzimáticas	0,1 a 12	0,2 a 10	0,2 a 10	0,5 a 8
Disolvente orgánico	0,1 a 15	0,2 a 10	0,5 a 8,0	1,0 a 6,0
Fosfato	--	--	--	--

Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 3:5 y 8:1 ²⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 6:1 ³⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 4:1				

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

5 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.

10 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.

15 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. Son particularmente preferentes en particular pastillas bi- o polifásicas, por ejemplo pastillas de dos capas, en particular pastillas de dos capas con cavidad y un cuerpo de moldeo situado en la cavidad.

20 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.

25 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.

30 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.

35 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.

40 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.

45 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.

50 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 monopentilamina y ciclohexilamina. Al grupo de las alquilaminas secundarias preferentes pertenece, en particular, dimetilamina.

55

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

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla caracterizados por que, con respecto a su peso total, contienen amina orgánica y/o alcanolamina, preferentemente etanolamina, en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 8 % en peso y en particular del 1,0 al 6 % en peso, se prefieren particularmente de acuerdo con la invención.

Algunas formulaciones ilustrativas adicionales de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes tablas (formulaciones 1 a 4 no de acuerdo con la invención):

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	0 a 8	0 a 8	0 a 8	0 a 8
Sulfocopolímero	0 a 20	0 a 20	0 a 20	0 a 20
Tensioactivo no iónico	0 a 15	0 a 15	0 a 8	0 a 8
Preparación o preparaciones enzimáticas	0 a 12	0 a 12	0 a 8	0 a 8
Disolvente orgánico	0,1 a 15	0,2 a 10	0,5 a 8,0	1,0 a 6,0
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Ingrediente	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	1 a 8	1 a 8	1,2 a 6	1,2 a 6
Sulfocopolímero	2 a 20	2,0 a 20	2,0 a 20	2,5 a 15
Tensioactivo no iónico	0,1 a 15	0,1 a 15	0,5 a 8	0,5 a 8
Preparación o preparaciones enzimáticas	0,1 a 12	0,2 a 10	0,2 a 10	0,5 a 8
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 3:5 y 8:1 ²⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 6:1 ³⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 4:1				

En una forma de realización alternativa, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención se encuentran en forma líquida. Las formas de presentación líquidas preferentes se basan en una matriz acuosa que presenta dado el caso partes de disolventes orgánicos.

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

- a) del 5 a 40 % en peso de citrato
- 5 b) del 0,1 al 8 % en peso de preparación enzimática de amilasa y/o proteasa
- c) del 4,0 al 30 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico
- d) (hidrogeno)carbonato
- e) del 2,0 al 20 % en peso de copolímero aniónico que comprende
- 10 i) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos carboxílicos
- ii) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos sulfónicos
- iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no iónicos
- f) del 0,2 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico,
- 15 g) del 20 al 70 % en peso de agua,

encontrándose la proporción en peso de los componentes b) y c) entre 1:1 y 6:1.

- 20 Algunas formulaciones ilustrativas adicionales de agentes para el lavado a máquina de la vajilla líquidos de acuerdo con la invención preferentes se pueden obtener de las siguientes tablas (formulaciones 1 a 4 no de acuerdo con la invención):

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	0 a 8	0 a 8	0 a 8	0 a 8
Sulfocopolímero	0 a 20	0 a 20	0 a 20	0 a 20
Tensioactivo no iónico	0 a 15	0 a 15	0 a 8	0 a 8
Preparación o preparaciones enzimáticas	0 a 12	0 a 12	0 a 8	0 a 8
Disolvente orgánico	0 a 15	0 a 15	0 a 15	0 a 15
Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Agua	20 a 80	20 a 80	30 a 70	40 a 60
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Ingrediente	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
Citrato	5 a 60	5 a 50	5 a 40	5 a 30
(Hidrogeno)carbonato	¹⁾	²⁾	²⁾	³⁾
EDDS	3,0 a 35	3,0 a 35	4,0 a 30	8 a 25
Fosfonato	1 a 8	1 a 8	1,2 a 6	1,2 a 6
Sulfocopolímero	2 a 20	2,0 a 20	2,0 a 20	2,5 a 15
Tensioactivo no iónico	0,1 a 15	0,1 a 15	0,5 a 8	0,5 a 8
Preparación o preparaciones enzimáticas	0,1 a 12	0,1 a 12	0,5 a 8	0,5 a 8
Disolvente orgánico	0 a 15	0 a 15	0 a 15	0 a 15

Fosfato	--	--	--	--
Agente de blanqueo	--	--	--	--
Agua	20 a 80	20 a 80	30 a 70	40 a 60

Ingrediente	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 3:5 y 8:1 ²⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 6:1 ³⁾ Proporciones en peso (hidrogeno)carbonato b) y EDDS c) entre 1:1 y 4:1				

Si los agentes de acuerdo con la invención se encuentran en forma líquida, entonces estos agentes contienen preferentemente del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 30 al 70 % en peso y en particular del 40 al 60 % en peso de agua. Las unidades de dosificación de estas formas de presentación líquidas comprenden preferentemente la cantidad necesaria para un ciclo de limpieza de sustancias con actividad de lavado o limpieza. Las unidades de dosificación líquidas preferentes presentan un peso entre 25 y 60 g, preferentemente entre 30 y 55 g y en particular entre 55 y 50 g.

Las combinaciones de principios activos que se han descrito anteriormente son adecuadas para la limpieza de vajilla en procedimientos de lavado a máquina de la vajilla. Otro objeto de la presente solicitud es un procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas con empleo de un agente para el lavado a máquina de la vajilla 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

- a) un agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención;
- b) una instrucción que indica al consumidor que se tiene que usar el 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.

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

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

Ejemplos

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

Ingrediente	V1	V2	E1	E2	E3 (no de acuerdo con la invención)
Indicaciones en % en peso					
Tripolifosfato de potasio	28	--	--	--	--
Citrato de sodio	--	9,0	9,0	9,0	9,0
Hidróxido de potasio	5,5	7,0	7,0	7,0	6,0
Carbonato de sodio	4,0	14	4,0	14	14

Ingrediente	V1	V2	E1	E2	E3 (no de acuerdo con la invención)
Indicaciones en % en peso					
Ácido etilendiamindisuccínico	--	--	10	10	10
Sulfopolímero	4,2	4,2	4,2	4,2	--
HEDP	2,0	1,5	1,5	1,5	1,5
Tensioactivo no iónico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Preparación de proteasa	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Preparación de amilasa	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Alcanolamina	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Espesante	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Agua, varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

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

5

Rendimiento de limpieza	V1	V2	E1	E2	E3
Té	4,0	1,0	2,0	3,0	1,5

(Escala de valoración de rendimiento de limpieza: 10 = ningún ensuciamiento a 0 = intenso ensuciamiento)

Rendimiento de limpieza	V1	V2	E1
Leche	7	8	8
Almidón	9	9	10

10

(Escala de valoración de rendimiento de limpieza: 10 = ningún ensuciamiento a 0 = intenso ensuciamiento)

REIVINDICACIONES

1. Agente para el lavado a máquina de la vajilla sin fosfato y sin agente de blanqueo, de baja alcalinidad, que contiene:
- 5 a) del 5 al 60 % en peso de citrato, refiriéndose "citrato" al ácido cítrico así como a sus sales
b) (hidrogeno)carbonato
c) del 2 al 40 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico,
- 10 caracterizado por que la proporción en peso de los componentes b) y c) se encuentra entre 1:5 y 10:1 y por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 2,0 al 20 % en peso de copolímero aniónico que comprende
- 15 i) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos carboxílicos
ii) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos sulfónicos
iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no iónicos.
2. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de citrato.
- 20 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 a máquina de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 2,0 al 50 % en peso de (hidrogeno)carbonato, preferentemente del 4,0 al 45 % en peso de (hidrogeno)carbonato y en particular del 8,0 al 40 % en peso de (hidrogeno)carbonato.
- 25 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 a máquina de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 3,0 al 35 % en peso, preferentemente del 4,0 al 30 % en peso y en particular del 8,0 al 25 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico.
- 30 5. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción en peso de los componentes b) y c) se encuentra entre 3:5 y 8:1, preferentemente entre 1:1 y 6:1 y en particular entre 1:1 y 4:1.
- 35 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 a máquina de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene del 2,5 al 15 % en peso, en particular del 2,5 al 10 % en peso de copolímero aniónico que comprende:
- 40 i) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos carboxílicos
ii) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos sulfónicos
iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no iónicos.
- 45 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 de la vajilla, con respecto a su peso total, contiene preparación enzimática en cantidades del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso.
- 50 8. 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 1 al 8 % en peso, preferentemente del 1,2 al 6 % en peso y en particular del 1,5 al 4 % en peso de fosfonato.
- 55 9. 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 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 8 % en peso y en particular del 1,0 al 6 % en peso.
- 60 10. 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 contiene un tensioactivo no iónico A de la fórmula general $R^1O(alqO)_xM(Oalq)_yOR^2$, en la que
- R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, un resto alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, dado el caso hidroxilado con 4 a 22 átomos de carbono;
- alq se refiere a un resto alquilo ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono;
- x e y, independientemente entre sí, se refieren a valores entre 1 y 70; y
- 65

- M se refiere a un resto alquilo del grupo CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 y CHR^3CHR^4 , representando R^3 y R^4 independientemente entre sí un resto alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono.

- 5 11. 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 amina orgánica y/o una alcanolamina, preferentemente etanolamina, en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 8 % en peso y en particular del 1,0 al 6 % en peso.
- 10 12. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes que contiene
- 15 a) del 5 a 40 % en peso de citrato
b) del 0,1 al 8 % en peso de preparación enzimática de amilasa y/o proteasa
c) del 4,0 al 30 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico
d) (hidrogeno)carbonato
e) del 2,0 al 20 % en peso de copolímero aniónico que comprende
- 20 i) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos carboxílicos
ii) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos sulfónicos
iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no iónicos
- 25 f) del 0,2 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico,
caracterizado por que la proporción en peso de los componentes b) y c) se encuentra entre 1:1 y 6:1.
- 30 13. Agente para el lavado a máquina de la vajilla líquido de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que contiene
- 35 a) del 5 a 40 % en peso de citrato
b) del 0,1 al 8 % en peso de preparación enzimática de amilasa y/o proteasa
c) del 4,0 al 30 % en peso de ácido etilendiamindisuccínico
d) (hidrogeno)carbonato
e) del 2,0 al 20 % en peso de copolímero aniónico que comprende
- 40 i) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos carboxílicos
ii) monómeros mono- o poliinsaturados del grupo de los ácidos sulfónicos
iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no iónicos
- 45 f) del 0,2 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico,
g) del 20 al 70 % en peso de agua,
caracterizado por que la proporción en peso de los componentes b) y c) se encuentra entre 1:1 y 6:1.
- 50 14. Procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas mediante el uso de un agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.
15. Uso de un agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes para mejorar la limpieza de té durante el lavado a máquina de la vajilla.