

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 984**

51 Int. Cl.:

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 1/825 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2009 PCT/EP2009/066102**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10063690**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09764241 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2358853**

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

30 Prioridad:

05.12.2008 DE 102008060471

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZIPFEL, JOHANNES;
WARKOTSCH, NADINE;
KESSLER, ARND;
NITSCH, CHRISTIAN;
SENDOR-MÜLLER, DOROTA y
STRAUSS, BRITTA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 622 984 T3

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

DESCRIPCIÓN

Detergente para el lavado de vajilla a máquina

5 La presente solicitud describe detergentes para el lavado de vajilla a máquina, procedimientos de lavado de vajilla a máquina con el uso de este detergente para el lavado de vajilla, así como el uso de este detergente para el lavado de vajilla para la mejora del secado durante el lavado de vajilla a máquina.

10 Los detergentes para el lavado de vajilla están a disposición del consumidor en una pluralidad de formas de presentación. Además de los detergentes para el lavado de vajilla líquidos tradicionales, tienen mucha importancia con la difusión de lavavajillas domésticos, en particular, los detergentes para el lavado de vajilla a máquina. Estos detergentes para el lavado de vajilla a máquina se ofrecen al consumidor típicamente en forma sólida, por ejemplo como polvo o como pastillas, aunque también cada vez más en forma líquida.

15 Uno de los fines principales de los fabricantes de detergentes para limpieza es la mejora de la capacidad de limpieza y de aclarado de estos detergentes, prestándose recientemente una atención reforzada a la capacidad de limpieza y de aclarado en ciclos de limpieza a temperatura baja o en ciclos de limpieza con un consumo de agua reducido.

20 Para la mejora de la capacidad de aclarado y secado durante el lavado de vajilla a máquina se usan habitualmente agentes de aclarado especiales o sustancias de actividad de aclarado que en una primera forma de presentación se dosifican por separado al detergente para el lavado de vajilla a máquina.

Un agente de aclarado biodegradable que debe dosificarse por separado a base de polialcoxilatos específicos se describe, por ejemplo, en el documento de patente europea EP 1 682 643 B1 (Ecolab).

25 En una segunda forma de presentación se integran los agentes de aclarado o sustancias de actividad de aclarado en el detergente para el lavado de vajilla a máquina (detergente para el lavado de vajilla "varios en 1").

El documento de patente europea EP 1 524 313 B1 (Dalli) describe una composición de detergente para la limpieza de este tipo para el lavado de vajilla a máquina, en la que está integrado un tensioactivo específico para la mejora de las propiedades de aclarado.

30 Los avances en el ámbito de agentes de aclarado a máquina aspiran, por un lado, a una confección mejorada de las dos formas de presentación descritas anteriormente; por otro lado, a la facilitación de aditivos de aclarado o combinaciones de aditivos eficaces.

35 El documento US7012052B1 (Procter & Gamble) desvela detergentes para el lavado de vajilla a máquina que contienen los ayudantes, enzimas, polímeros aniónicos hidrófobamente modificados y una mezcla de tensioactivos no ionizados. También en el documento DE4327327A1 (Henkel) se describe un detergente para el lavado de vajilla a máquina que contiene ayudantes (*builder*), enzimas y una mezcla de tensioactivos no iónicos; además, está contenido un copolímero de acrílico/ácido maleico. Las mezclas de distintos tensioactivos no iónicos y el uso de estas

40 mezclas en detergentes de limpieza se describen en los documentos EP1764408A1 (Cognis), DE19738866A1 (Henkel) y DE4323252A1 (Henkel). De estos documentos puede desprenderse también que las mezclas de tensioactivos presentan buenas propiedades de aclarado. La inhibición de depósitos así como la capacidad de limpieza y de aclarado de copolímeros hidrófobamente modificados que contienen grupos ácido sulfónico en detergentes para el lavado de vajilla a máquina se desvela en el documento WO2008/095563A1 (Henkel).

45 Esta solicitud tenía por objetivo proporcionar un detergente para el lavado de vajilla a máquina con formación de depósitos reducida y propiedades de secado y de aclarado mejoradas, debiéndose alcanzar estas propiedades de secado y de aclarado mejoradas en particular también en caso de ciclos de limpieza a temperatura baja, es decir, en procedimientos de limpieza con temperaturas de baño de lavado de 50 °C o menos.

50 Este objetivo se solucionó mediante un detergente para el lavado de vajilla a máquina que aparte de una combinación de tensioactivos específica contiene, además, un copolímero aniónico del grupo de los ácidos policarboxílicos o de los ácidos polisulfónicos.

55 Un primer objeto de esta solicitud es un detergente para el lavado de vajilla a máquina, que contiene ayudante/s, enzima/s así como

a) un tensioactivo no iónico A de fórmula general

60
$$R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2,$$

en la que

65 - R, R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquilenos con de 6 a 22 átomos de carbono;

- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40;

- b) un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A;
c) un polímero aniónico C.

La presente solicitud tiene por objetivo detergentes para el lavado de vajilla a máquina. Como detergentes para el lavado de vajilla a máquina se denominan conforme a esta solicitud composiciones que pueden usarse para la limpieza de vajilla ensuciada en un procedimiento de lavado de vajilla a máquina. Para ello se diferencian los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención, por ejemplo, por los agentes de aclarado a máquina, que siempre se usan en combinación con detergentes de lavado de vajilla a máquina y no puede desplegarse ningún efecto de limpieza. Los detergentes para el lavado de vajilla de acuerdo con la invención contienen, para garantizar su efecto de limpieza, ayudante/s y enzima/s.

Como primer componente, los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención contienen uno o varios ayudantes. El porcentaje en peso de los ayudantes en el peso total de detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 15 al 80 % en peso y en particular del 20 al 70 % en peso. Pertenecen a los ayudantes, en particular, carbonatos, fosfatos, citratos, ayudantes orgánicos y silicatos.

Es especialmente preferente el uso de carbonato/s y/o carbonato/s de hidrógeno, preferentemente carbonato/s de metal alcalino, de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 al 30 % en peso, preferentemente del 4 al 28 % en peso y en particular del 8 al 24 % en peso, en cada caso referido al peso del detergente para el lavado de vajilla a máquina. Es preferente, además, el uso de fosfato. Entre la pluralidad de los fosfatos comercialmente disponibles, los fosfatos de metales alcalinos con especial preferencia de fosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o potasio) en la industria de los agentes de lavado y de limpieza son los de mayor importancia.

Fosfatos de metales alcalinos es, a este respecto, la denominación colectiva para las sales de metales alcalinos (en particular de sodio y de potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que pueden diferenciarse ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y ácido ortofosfórico H_3PO_4 además de representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos aúnan, a este respecto, varias ventajas: actúan como vehículos alcalinos, impiden depósitos de cal sobre partes de máquina o incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen, además, a la capacidad de limpieza.

De acuerdo con la invención son fosfatos especialmente preferentes el fosfato pentasódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio) así como la sal potásica correspondiente fosfato pentapotásico, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio). De acuerdo con la invención se usan preferentemente, además, los polifosfatos de sodio y potasio.

Si en el marco de la presente solicitud se usan fosfatos como sustancias de actividad de lavado o de limpieza en los detergentes para el lavado de vajilla a máquina, estas contienen fosfato/s, preferentemente fosfato/s de metales alcalinos, de manera especialmente preferente fosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o de potasio), en cantidades del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 15 al 45 % en peso y en particular del 20 al 40 % en peso, en cada caso referido al peso del detergente para el lavado de vajilla a máquina.

Como cosustancias soporte orgánicas deben mencionarse, en particular, policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas y cosustancias soporte orgánicas. Estas clases de material se describen a continuación.

Son sustancias ayudantes orgánicas útiles, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que pueden usarse en forma de los ácidos libres y/o sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carbónicos que portan más de una función ácida. Por ejemplo, estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre y cuando no pueda objetarse un uso de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen además de su efecto ayudante típicamente también la propiedad de un componente acidificante y sirven, por tanto, también para la regulación de un valor de pH más bajo y más suave de agentes de lavado o de limpieza. En particular, deben nombrarse en este caso ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención especialmente preferentes contienen como uno de sus ayudantes esenciales citrato. Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina, caracterizados por que contienen del 2 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % en peso y en particular del 7 al 20 % en peso de citrato, son preferentes de acuerdo con la invención.

Los citratos se usan, asimismo, al igual que los fosfatos con preferencia en combinación con carbonatos y/o hidrógeno carbonatos. Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina preferentes están caracterizados, por tanto, por una combinación de ayudantes de fosfato y carbonato/hidrógeno carbonato o de citrato y carbonato/hidrógeno carbonato (véase la Tabla 1a y 1b abajo). Evidentemente pueden realizarse, no obstante, también combinaciones de ayudantes de fosfato, citrato y carbonato/hidrógeno carbonato.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina especialmente preferentes están caracterizados por que el detergente para el lavado de vajilla contiene al menos dos ayudantes del grupo de los fosfatos, carbonatos y citratos, ascendiendo el porcentaje en peso de estos ayudantes, referido a su peso total del detergente para el lavado de vajilla a máquina, con preferencia del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 15 al 75 % en peso y en particular del 30 al 70 % en peso. La combinación de dos o más ayudantes del grupo mencionado anteriormente ha resultado ventajosa en la capacidad de limpieza y de aclarado de detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención.

Como ayudantes son adecuados, además, policarboxilatos poliméricos, estos son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido metacrílico, por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol.

Son polímeros adecuados, en particular, poliacrilatos que presentan con preferencia una masa molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior pueden ser preferentes entre este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que presentan masas molares de 2000 a 10000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 3000 a 5000 g/mol.

Son adecuados, además, policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado especialmente 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, referida a ácidos libres, asciende en general a de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 a 50000 g/mol y en particular de 30000 a 40000 g/mol.

El contenido de los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de policarboxilatos (co)poliméricos asciende preferentemente a del 0,5 al 20 % en peso y en particular del 3 al 10 % en peso.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención pueden contener como ayudante silicatos en forma de capa cristalinos de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$ y H_2O , donde M representa sodio o hidrógeno, x un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, representando valores especialmente preferentes para x 2, 3 o 4, y representando y un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Pueden usarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que son preferentemente de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias.

En detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes se limita el contenido de silicatos, referido al peso total del detergente para el lavado de vajilla a máquina, a cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso. Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención especialmente preferentes están libres de silicatos.

De manera complementaria a los ayudantes mencionados anteriormente pueden contener los agentes de acuerdo con la invención hidróxidos de metales alcalinos. Estos vehículos alcalinos se usan en los agentes de limpieza con preferencia solo en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, con preferencia por debajo del 6 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,1 y el 5 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 5 % en peso, en cada caso referido al peso total del agente de limpieza. Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina alternativos están libres de hidróxidos de metales alcalinos.

Algunas formulaciones a modo de ejemplo de detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden desprenderse de las siguientes tablas 1 a y 1b:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
tripolifosfato	del 5 al 50	del 15 al 40	--	--
citrato	--*	--	del 5 al 40	del 15 al 30
carbonato	del 2 al 45	del 2 al 35	del 2 al 45	del 2 al 35
enzima/s	del 0,1 al 15	del 0,1 al 15	del 0,1 al 15	del 0,1 al 15
tensioactivo no iónico A ¹	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10
tensioactivo no iónico B ²	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10
copolímero aniónico C ³	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 bis 18	del 0,5 al 18

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
mezcla	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100

Ingrediente	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
tripolifosfato	del 5 al 50	del 15 al 40	--	--
citrato	--*	--	del 5 al 40	del 15 al 30
carbonato	del 2 al 45	del 2 al 35	del 2 al 45	del 2 al 35
enzima/s	del 0,1 al 15	del 0,1 al 15	del 0,1 al 15	del 0,1 al 15
tensioactivo no iónico A ¹	del 0,1 al 8	del 0,1 al 8	del 0,1 al 8	del 0,1 al 8
tensioactivo no iónico B ²	del 2 al 6	del 2 al 6	del 2 al 6	del 2 al 6
copolímero aniónico C ³	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18
mezcla	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100

¹ un tensioactivo no iónico A de 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, R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquilenos con de 6 a 22 átomos de carbono;

- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40;

² un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A;

³ un polímero aniónico C del grupo de los copolímeros policarboxilatos y polisulfonatos copoliméricos;

* “--” significa en la misma, al igual que en todas las siguientes tablas: la formulación está libre de este componente

Como segundo componente, los detergentes para el lavado de vajilla de acuerdo con la invención contienen enzima/s. A las mismas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están a disposición para el uso en agentes de lavado o de limpieza variantes mejoradas que se usan correspondientemente con preferencia. Los agentes de lavado o de limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1×10^{-6} al 5 % en peso referido a proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento Biuret.

Entre las proteasas son preferentes aquellas del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN' y Carlsberg así como sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina a partir de *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K que deben asociarse a las subtilisinas, no obstante ya no a las subtilisinas en el sentido más estricto, y las proteasas TW3 y TW7.

Son ejemplos de amilasas que pueden usarse de acuerdo con la invención las α -amilasas a partir de *Bacillus licheniformis*, a partir de *B. amyloliquefaciens*, a partir de *B. stearothermophilus*, a partir de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los perfeccionamientos mejorados para el uso en agentes de lavado y de limpieza de las amilasas mencionadas anteriormente. Además, deben destacarse para este fin la α -amilasa a partir de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasas) a partir de *B. agaradherens* (DSM 9948).

De acuerdo con la invención pueden usarse además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, aunque también para generar perácidos a partir de fases previas adecuadas *in situ*. A ello pertenecen, por ejemplo, las lipasas que pueden obtenerse originariamente a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o perfeccionadas, en particular aquellas con el intercambio de aminoácido D96L.

Además, pueden usarse enzimas que se engloban en el término hemicelulasas. A ellas pertenecen, por ejemplo,

manananasas, xantanliasas, pectinliasas (= pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululananas y β -glucanasas.

Para el aumento del efecto blanqueador pueden usarse de acuerdo con la invención oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganosperoxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De manera ventajosa se añaden de manera adicional preferentemente compuestos orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas para reforzar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar el flujo de electrones en caso de potenciales redox de intensidad diferente entre las enzimas oxidantes y las impurezas (mediadores).

Una proteína y/o enzima puede protegerse especialmente durante el almacenamiento frente a daños tales como por ejemplo inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo debido a influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. En caso de recuperación microbiana de las proteínas y/o enzimas es especialmente preferente una inhibición de la proteólisis, en particular cuando también los agentes contienen proteasas. Los agentes de lavado o de limpieza pueden contener a este fin estabilizadores; la facilitación de agentes de este tipo representa una forma de realización preferente de la presente invención. Las proteasas y amilasas de actividad de lavado o de limpieza se facilitan, por regla general, no en forma de la mera proteína, sino más bien en forma de preparaciones estabilizadas, con capacidad de almacenamiento y de transporte. A estas preparaciones confeccionados previamente pertenecen, por ejemplo, los preparados sólidos obtenidos por granulación, extrusión o liofilización o, en particular en caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones enzimáticas, de manera ventajosa lo más concentradas posible, carentes de agua y/o mezcladas con estabilizadores o adyuvantes adicionales.

Como alternativa pueden encapsularse las enzimas tanto para la forma galénica sólida como para la líquida, 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 incluidas al igual que en un gel solidificado o en aquellas del tipo de núcleo-cáscara, en el que un núcleo que contiene enzimas está cubierto con una capa protectora impermeable a agua, aire y/o productos químicos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican según métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por sacudida o por movimiento giratorio o en procedimientos en lecho fluidizado. De manera ventajosa, los granulados de este tipo, por ejemplo debido a la aplicación de formadores de película poliméricos, son pobres en polvo y, debido al revestimiento, estables en el almacenamiento.

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

Como puede verse a partir de las anteriores realizaciones, la proteína enzimática forma solo una fracción del peso total de preparaciones enzimáticas habituales. De acuerdo con la invención, las preparaciones de proteasa y amilasa usadas contienen entre el 0,1 y el 40 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 30 % en peso, de manera especialmente 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.

Serán preferentes en particular aquellos detergentes para el lavado de vajilla a máquina que, en cada caso referido a su peso total, contienen 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 de preparaciones enzimáticas.

Algunas formulaciones a modo de ejemplo para detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden desprenderse de las siguientes tablas 2a y 2b:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
tripolifosfato	del 5 al 50	del 15 al 40	--	--
citrato	--*	--	del 5 al 40	del 15 al 30
carbonato	del 2 al 45	del 2 al 35	del 2 al 45	del 2 al 35
proteasa **	del 0,2 al 10	del 0,2 al 10	del 0,5 al 8	del 0,5 al 8
amilasa **	del 0,2 al 10	del 0,2 al 10	del 0,5 al 8	del 0,5 al 8
tensioactivo no iónico A ¹	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10
tensioactivo no iónico B ²	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
copolímero aniónico C ³	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18
mezcla	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100

Ingrediente	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
tripolifosfato	del 5 al 50	del 15 al 40	--	--
citrato	--*	--	del 5 al 40	del 15 al 30
carbonato	del 2 al 45	del 2 al 35	del 2 al 45	del 2 al 35
proteasa **	del 0,2 al 10	del 0,2 al 10	del 0,5 al 8	del 0,5 al 8
amilasa **	del 0,2 al 10	del 0,2 al 10	0,5 al 8	del 0,5 al 8
tensioactivo no iónico A ¹	del 0,1 al 8	del 0,1 al 8	del 0,1 al 8	del 0,1 al 8
tensioactivo no iónico B ²	del 2 al 6	del 2 al 6	del 2 al 6	del 2 al 6
copolímero aniónico C ³	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18
mezcla	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100

¹ un tensioactivo no iónico A de 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, R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquilenilo con de 6 a 22 átomos de carbono;

- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40;

² un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A;

³ un polímero aniónico C del grupo de los copolímeros policarboxilatos y copolímeros polisulfonatos;

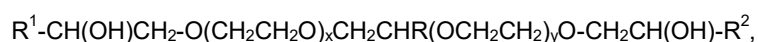
* "--" significa en la misma, al igual que en todas las tablas siguientes: la formulación está libre de este componente,

** las indicaciones de peso se refieren al porcentaje en peso del preparado enzimático.

Un primer componente de la combinación de principios activos responsable de los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención para el secado mejorado a partir de tensioactivos no iónicos A y B así como del polímero aniónico es el tensioactivo no iónico A.

El porcentaje en peso del tensioactivo no iónico A en el peso total del detergente para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención asciende en una forma de realización preferente a entre el 0,05 y el 10 % en peso, preferentemente a entre el 0,1 y el 8 % en peso, con preferencia a entre el 0,5 y el 5 % en peso y en particular a entre el 1 y el 3 % en peso.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención contienen como tensioactivo no iónico A un tensioactivo de fórmula general



en la que

- R, R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquilenilo con de 6 a 22 átomos de carbono;

- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40.

Algunas formulaciones a modo de ejemplo de detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden desprenderse de la siguiente tabla 3:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
tripolifosfato	del 5 al 50	del 15 al 40	--	--
citrato	--*	--	del 5 al 40	del 15 al 30
carbonato	del 2 al 45	del 2 al 35	del 2 al 45	del 2 al 35
enzima **	del 0,2 al 10	del 0,2 al 10	del 0,5 al 8	del 0,5 al 8
tensioactivo no iónico A ¹	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10
tensioactivo no iónico B ²	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10
copolímero aniónico C ³	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18
mezcla	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100
¹ un tensioactivo no iónico A de 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, R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alqueniolo con de 6 a 22 átomos de carbono; - x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40 ² un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A; ³ un polímero aniónico C del grupo de los policarboxilatos copoliméricos y polisulfonatos copoliméricos ** las indicaciones de peso se refieren al porcentaje en peso del preparado enzimático.				

- 5 Se prefieren, en particular, compuestos de fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, en los que R representa un resto alquilo lineal saturado con de 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 14 átomos de carbono y n y m independientemente entre sí presentan valores de 20 a 30. Los compuestos correspondientes pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la conversión de dioles de alquilo HO-CHR-CH₂-OH con óxido de etileno, efectuándose a continuación una conversión con un epóxido de alquilo para el
- 10 cierre de las funciones de OH libres con la configuración de un dihidroxiéter.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención contienen como componente esencial adicional un segundo tensioactivo no iónico B.

- 15 El porcentaje en peso del tensioactivo no iónico B en el peso total del detergente para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención asciende en una forma de realización preferente a entre el 0,1 y el 30 % en peso, preferentemente a entre el 0,5 y el 20 % en peso; con preferencia a entre el 1 y el 10 % en peso y en particular a entre el 2 y el 6 % en peso.

- 20 Los tensioactivos no iónicos B preferentes presentan la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 denomina un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x y z representan valores entre 0 y 40 e y un valor de al menos 15.

- 25 La adición de estos tensioactivos no iónicos ha resultado ventajosa en particular en referencia a la capacidad de aclarado y el secado. En una forma de realización preferente, el detergente para el lavado de vajilla a máquina contiene, referido a su peso total, tensioactivo no iónico de fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 8 % en peso y en particular del 1,0 al 6 % en peso.

- Se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal, que, contenidos de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 denomina un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos e y representa un valor entre 15 y 120 preferentemente de 20 a 100, en particular de 20 a 80. Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen, por ejemplo, éteres de mezcla hidroxil de fórmula general $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$, por ejemplo los alcohol graso $C_{8-12}-(OE)_{22}-2$ -hidroxideciléteres y los alcohol graso $C_{4-22}-(OE)_{40-80}-2$ -hidroxialquiléteres.
- 35

- 40 Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención, caracterizados por que como

tensioactivo no iónico B se usa un tensioactivo de fórmula general

$R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}R^2$, representando R^1 y R^2 independientemente entre sí un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con de 2 a 20 átomos de carbono, son especialmente preferentes.

- 5 Algunas formulaciones a modo de ejemplo de detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden desprenderse de la siguiente tabla 4:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
tripolifosfato	del 5 al 50	del 15 al 40	--	--
citrato	--*	--	del 5 al 40	del 15 al 30
carbonato	del 2 al 45	del 2 al 35	del 2 al 45	del 2 al 35
proteasa **	del 0,2 al 10	del 0,2 al 10	del 0,5 al 8	del 0,5 al 8
amilasa **	del 0,2 al 10	del 0,2 al 10	del 0,5 al 8	del 0,5 al 8
tensioactivo no iónico A ¹	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10
tensioactivo no iónico B ²	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10
copolímero aniónico C ³	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18
mezcla	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100
¹ un tensioactivo no iónico A de fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, en la que - R, R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquileo con de 6 a 22 átomos de carbono; - x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40; ² un tensioactivo no iónico B de fórmula general $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}R^2$, representando R^1 y R^2 independientemente entre sí un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con de 2 a 20 átomos de carbono; ³ un polímero aniónico C del grupo de los policarboxilatos copoliméricos y polisulfonatos copoliméricos; ** las indicaciones de peso se refieren al porcentaje en peso de la preparación enzimática.				

- 10 Se prefieren, además, tensioactivos de fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 denomina un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x representa valores entre 0,5 y 4, preferentemente de 0,5 a 1,5, e y un valor de al menos 15.

- 15 De acuerdo con la invención se prefieren, además, también tensioactivos de fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 denomina un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x representa un valor entre 1 y 40 e y un valor entre 15 y 40, estando presentes las unidades de alquileo $[CH_2CH(CH_3)O]$ y $[CH_2CH_2O]$ de manera aleatoria, es decir, en forma de una distribución estadística al azar.

- 20 Al grupo de los tensioactivos no iónicos B poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal preferentes pertenecen también tensioactivos no iónicos de 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 representan un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí está seleccionado de $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, preferentemente, no obstante, representa $-CH_3$, y x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 32, siendo muy especialmente preferentes tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 y para y de 0,5 y 1,5.

- 30 Mediante el uso de los tensioactivos no iónicos descritos anteriormente con un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos alquilo terminales puede mejorarse claramente en comparación la capacidad de aclarado y secado con alcoholes grasos polialcoxilados convencionales sin grupo hidroxilo libre.

- 35 Las longitudes de cadena C indicadas así como grados de etoxilación o grados de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente representan valores promedio estadísticos que pueden ser para un producto especial un número entero o una fracción. Debido a los procedimientos de fabricación, los productos comerciales de fórmulas mencionadas la mayoría de las veces no se componen de un representante individual, sino de mezclas, por lo que pueden derivarse tanto para las longitudes de cadena C como para los grados de etoxilación o grados de alcoxilación valores promedio y, como consecuencia, fracciones.

Evidentemente, los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente pueden usarse no solo como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivo de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivo no se denominan, a este respecto, mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad quedan cubiertas por una de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, sino más bien aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, que pueden describirse por varias de las fórmulas generales mencionadas anteriormente u otras.

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

En vistas a la optimización de la capacidad de aclarado secado que debe conseguirse por medio de los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención han resultado ventajosos aquellos detergentes para el lavado de vajilla a máquina en los que la relación de peso del tensioactivo no iónico A con respecto al tensioactivo no iónico B asciende a entre 0,05:1 y 1:2, preferentemente entre 0,1:1 y 1:1,5 y en particular entre 0,2:1 y 1:1.

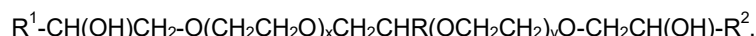
Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención contienen como componente esencial adicional un polímero aniónico C. Son copolímeros aniónicos preferentes los policarboxilatos copoliméricos y los polisulfonatos copoliméricos.

El porcentaje en peso del polímero aniónico copolimérico C en el peso total del detergente para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención asciende en una forma de realización preferente a entre el 0,1 y el 20 % en peso, preferentemente a entre el 0,5 y el 18 % en peso, con preferencia entre el 1,0 y el 15 % en peso y en particular entre el 4 y el 14 % en peso.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención, caracterizados por que el polímero aniónico C copolimérico está seleccionado del grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos hidrófobamente modificados, son especialmente preferentes, ya que mediante la modificación hidrófoba de los copolímeros aniónicos puede conseguirse una mejora de las propiedades de aclarado y de secado de estos agentes, al mismo tiempo con una baja formación de depósitos.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención especialmente preferentes contienen

a) del 0,5 al 5 % en peso de un tensioactivo no iónico A de fórmula general



en la que

- R, R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquenoilo con de 6 a 22 átomos de carbono;

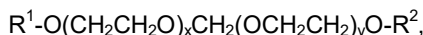
- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40;

b) del 1 al 10 % en peso de un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A;

c) del 1 al 15 % en peso de un polímero aniónico C copolimérico del grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos hidrófobamente modificados.

Otros detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes contienen

a) del 0,5 al 5 % en peso de un tensioactivo no iónico A de fórmula general



en la que

- R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquenoilo con de 4 a 22 átomos de carbono; y

- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40;

b) del 1 al 10 % en peso de un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A;

c) del 1 al 15 % en peso de un polímero aniónico C copolimérico del grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos hidrófobamente modificados.

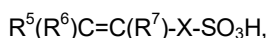
Los copolímeros C pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades monómeras diferentes.

Los polisulfonatos C copoliméricos preferentes contienen, además de monómero/s que contiene/n grupos ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carbónicos insaturados.

Como ácido/s carbónico/s insaturado/s se usan con especial preferencia ácidos carbónicos insaturados de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con de 2 a 12 átomos de carbono, con restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH como se define anteriormente o representan -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con de 1 a 12 átomos de carbono.

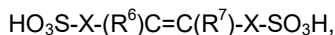
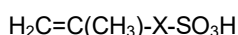
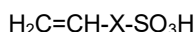
Son ácidos carbónicos insaturados especialmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotonico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Pueden usarse evidentemente también los ácidos dicarboxílicos insaturados.

En los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico son preferentes los de fórmula



en la que R⁵ a R⁷ independientemente entre sí representa -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con de 2 a 12 átomos de carbono, con restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representa -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con de 1 a 12 átomos de carbono, y representando X un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₃ y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)₂.

Entre estos monómeros son preferentes los de fórmulas



en las que R⁶ y R⁷ independientemente entre sí están seleccionados de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y X representa un grupo espaciador presente opcionalmente que está seleccionado de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₃ y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)₂.

Son monómeros especialmente preferentes que contienen grupos ácido sulfónico, 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-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como mezclas de los ácidos mencionados o sus sales solubles en agua. En los polímeros pueden estar presentes los grupos ácido sulfónico total o parcialmente en forma neutralizada, es decir, que el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido sulfónico puede estar intercambiado en algunos o todos los grupos ácido sulfónico por iones de metales, preferentemente iones de metales alcalinos y en particular por iones de sodio. El uso de copolímeros parcial o totalmente neutralizados que contienen grupos ácido sulfónico es preferente de acuerdo con la invención.

La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferentemente de acuerdo con la invención asciende en el caso de 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 a 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 referido al polímero.

La masa molar de los copolímeros sulfónicos usados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina preferentes están caracterizado 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.

En otra forma de realización preferente, los copolímeros C comprenden, aparte de monómero que contiene grupos carboxílicos y monómero que contiene grupos ácido sulfónico, además al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrofóbico. Mediante el uso de estos polímeros hidrofóbicamente modificados podría mejorarse en particular la capacidad de aclarado de detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina, caracterizados por que el detergente para el lavado de vajilla a máquina como copolímero aniónico C contiene un copolímero, que comprende

- 5 i) monómero/s que contienen grupos ácido carboxílico
 ii) monómero/s que contienen grupos ácido sulfónico
 iii) monómero/s no iónicos

se prefieren de acuerdo con la invención.

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

- 15 Son monómeros no iónicos especialmente preferentes buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hex-1-eno, 2-metilpent-1-eno, 3-metilpent-1-eno, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpent-1-eno, 2,4,4-trimetilpent-2-eno, 2,3-dimetilhex-1-eno, 2,4-dimetilhex-1-eno, 2,5-dimetilhex-1-eno, 3,5-dimetilhex-1-eno, 4,4-dimetilhex-1-eno, etilciclohexina, 1-octeno, α -olefinas con 10 o más átomos de carbono tal como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y C22- α -olefina, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, éster metílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, éster propílico del ácido acrílico, éster butílico del ácido acrílico, éster pentílico del ácido acrílico, éster hexílico del ácido acrílico, éster metílico del ácido metacrílico, N-(metil)acrilamida, éster 2-etilhexílico del ácido acrílico, éster 2-etilhexílico del ácido metacrílico, N-(2-etilhexil)acrilamida, éster octílico del ácido acrílico, éster octílico del ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, éster laurílico del ácido acrílico, éster laurílico del ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, éster estearílico del ácido acrílico, éster estearílico del ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, éster behenílico del ácido acrílico, éster behenílico del ácido metacrílico y N-(behenil)-acrilamida o sus mezclas.

- 30 Algunas formulaciones a modo de ejemplo para detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden desprenderse de la siguiente tabla 5:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
tripolifosfato	del 5 al 50	del 15 al 40	--	--
citrato	--*	--	del 5 al 40	del 15 al 30
carbonato	del 2 al 45	del 2 al 35	del 2 al 45	del 2 al 35
tensioactivo no iónico A ¹	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10
tensioactivo no iónico B ²	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10
copolímero aniónico C ³	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18
mezcla	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100

^{1a} un tensioactivo no iónico A de 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, R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquénilo con de 6 a 22 átomos de carbono;
 - x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40
² un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A;
³ un polímero aniónico C, que comprende
 i) monómero/s que contienen grupos ácido carboxílico
 ii) monómero/s que contienen grupos ácido sulfónico
 iii) monómero/s no iónicos.

- 35 Además de los ingredientes descritos anteriormente pueden contener los agentes de acuerdo con la invención sustancias de actividad de lavado o de limpieza adicionales, preferentemente del grupo de los blanqueantes, activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo, de los inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de corrosión, fragancias y vehículos de perfume. Estos ingredientes preferentes se describen en más detalle a continuación.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención pueden contener como componente adicional un blanqueante, siendo preferentes blanqueantes de oxígeno. Entre los compuestos que actúan como blanqueante y que suministran H_2O_2 al agua tienen una especial importancia el percarbonato de sodio, el tetrahidrato de perborato de sodio y el monohidrato de perborato de sodio. Otros blanqueantes útiles son, por ejemplo,

peroxipirofosfatos, citratoperhidratos así como sales perácidas que suministran H_2O_2 o perácidos, tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, perácido de ftaloimino o diácido diperdodecanoico. Además, pueden usarse también blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Son blanqueantes orgánicos típicos los peróxidos de diácilo, tales como por ejemplo el peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos especialmente los peroxiácidos de alquilo y los peroxiácidos de arilo.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que contienen un blanqueante de oxígeno, preferentemente percarbonato de sodio, de manera especialmente preferente un percarbonato de sodio revestido. El porcentaje en peso del blanqueante, referido al peso total del agente de lavado o de limpieza, asciende en formas de realización preferentes a entre el 2 y el 30 % en peso, preferentemente a entre el 4 y el 20 % en peso y en particular a entre el 6 y el 15 % en peso.

Como activadores de blanqueo, los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención pueden contener activadores de blanqueo. Estos compuestos dan como resultado en condiciones de perhidrólisis ácidos peroxocarbónicos peroalifáticos con preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/o dado el caso ácido perbenzoico sustituido. Son adecuadas sustancias que portan los grupos acilo de O y/o N del número de átomos de carbono mencionado y/o dado el caso grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas aciladas varias veces, habiendo resultado especialmente adecuada la tetraacetiletilendiamina (TAED).

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina, caracterizados por que tienen como activador de blanqueo un activador de blanqueo del grupo de las aminas acetiladas, en el que se trata preferentemente de tetraacetildiamina (TAED), se prefieren de acuerdo con la invención. Estos activadores de blanqueo, en particular TAED, se usan preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 10 % en peso, especialmente del 0,5 al 8 % en peso y de manera especialmente preferente del 1,0 al 6 % en peso.

De manera adicional o como alternativa a los activadores de blanqueo convencionales, los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos un catalizador de blanqueo. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metales de transición que intensifican el blanqueo o complejos de metales de transición tales como por ejemplo complejos de sales o complejos de carbonilo de Mn-, Fe-, Co-, Ru- o Mo. También complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- y Cu con ligandos tripodo que contienen N así como complejos de amina de Co-, Fe-, Cu- y Ru pueden usarse como catalizadores de blanqueo.

Con especial preferencia se usan complejos del manganeso en los pasos de oxidación II, III, IV o IV, que contienen preferentemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones donantes N, NR, PR, O y/o S. Preferentemente se usan ligandos que presentan funciones donantes de nitrógeno. A este respecto, es especialmente preferente usar catalizador/es de blanqueo en los agentes de acuerdo con la invención, que contienen como ligandos macromoleculares 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclonoanano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazacilododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclonoanano (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 $[Mn^{IV}_2(m-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

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

Los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo mencionados anteriormente, en particular con los átomos centrales Mn y Co se usan en cantidades habituales, preferentemente en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en particular del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % en peso al 0,30 % en peso, en cada caso referido al peso total de los agentes que contienen catalizador de blanqueo. En casos especiales pueden usarse, no obstante, también más catalizadores de blanqueo.

Algunas formulaciones a modo de ejemplo para detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden desprenderse de la siguiente tabla 6:

Ingrediente	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
tripolifosfato	del 5 al 50	del 15 al 40	--	--
citrato	--*	--	del 5 al 40	del 15 al 30
carbonato	del 2 al 45	del 2 al 35	del 2 al 45	del 2 al 35
tensioactivo no iónico A ¹	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10	del 0,05 al 10
tensioactivo no iónico B ²	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10	del 1 al 10
copolímero aniónico C ³	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18	del 0,5 al 18
percarbonato de sodio	del 2 al 30	del 2 al 30	del 4 al 20	del 4 al 20
catalizador de blanqueo	del 0 al 2	del 0,0025 al 1	del 0 al 2	del 0,0025 al 1
mezcla	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100

^{1a} se usa un tensioactivo no iónico A de fórmula general R¹-CH(OH)CH₂-O-(CH₂CH₂O)_xCH₂CHR(OCH₂CH₂)_yO-CH₂CH(OH)-R², en la que - R, R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquenilo con de 6 a 22 átomos de carbono; - x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40
² un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A;
³ un polímero aniónico C, que comprende i) monómero/s que contiene/n grupos ácido carboxílico ii) monómero/s que contiene/n grupos ácido sulfónico iii) monómero/s no iónicos.

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

Como formas de presentación sólidas son adecuadas en particular polvo, granulados, extruídos o compactados, en particular pastillas. Las formas de presentación líquidas a base de agua y/o disolventes orgánicos pueden estar presentes espesas, en forma de geles.

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

Las fases individuales de agentes polifásicos pueden presentar los mismos o diferentes estados de agregación. Se prefieren en particular detergentes para el lavado de vajilla a máquina, 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 fase líquida. Se prefieren especialmente en particular pastillas de dos o más fases, por ejemplo pastillas de dos capas, en particular pastillas de dos capas con cavidad y un cuerpo de moldeo que se encuentra en la cavidad.

Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención se confeccionan previamente de manera preferente hasta dar unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferentemente las cantidades de sustancias de actividad de lavado o de limpieza que son necesarias para un ciclo de limpieza. Las unidades de dosificación preferentes presentan un peso entre 12 y 30 g, con preferencia entre 14 y 26 g y en particular entre 15 y 22 g.

El volumen de las unidades de dosificación mencionadas previamente así como su forma tridimensional están seleccionados con especial preferencia de tal modo que una capacidad de dosificación de las unidades

confeccionadas previamente se garantiza a través de la cámara de dosificación de un lavavajillas. El volumen de la unidad de dosificación asciende, por tanto, con preferencia a entre 10 y 35 ml, preferentemente a entre 12 y 30 ml y en particular a entre 15 y 25 ml.

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

10 Para facilitar la fragmentación de cuerpos de moldeo prefabricados es posible incorporar adyuvantes de desintegración, los denominados agentes disgregantes de pastillas, en estos agentes para acortar los tiempos de fragmentación.

15 Estas sustancias, que también se denominan agentes "disgregantes" debido a su efecto, aumentan su volumen en caso de entrada de agua, pudiendo aumentarse por un lado el propio volumen (dilatación), por otro lado también pudiendo generarse a través de la liberación de gases una presión que puede fragmentar la pastilla en partículas más pequeñas. Son adyuvantes de desintegración bien conocidos, por ejemplo, sistemas de carbonato/ácido cítrico, pudiendo usarse también otros ácidos orgánicos. Son adyuvantes de desintegración expansibles, por ejemplo, polímeros sintéticos tales como polivinil pirrolidona (PVP) o polímeros naturales o sustancias naturales modificadas tales como celulosa y almidón y sus derivados, alginatos o derivados de la caseína.

20 Preferentemente se usan adyuvantes 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, en cada caso referido al peso total del agente que contiene adyuvantes de desintegración.

25 Como agentes de desintegración preferentes se usan agentes de desintegración a base de celulosa, de modo que los agentes de lavado o de 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 usada como adyuvante de desintegración no se usa preferentemente en forma de partes finas, sino que antes de la mezcla por adición se convierte en las premezclas que van a formar pastillas en una forma más gruesa, por ejemplo granulada o compactada. Los tamaños de partícula de dichos agentes de desintegración se sitúan la mayoría de las veces por encima de 200 µm, preferentemente en al menos el 90 % en peso entre 300 y 1600 µm y en particular en al menos el 90 % en peso entre 400 y 1200 µm.

35 Los adyuvantes de desintegración preferentes, preferentemente un adyuvante de desintegración a base de celulosa, preferentemente en forma granular, cogrulado o compactado, están contenidos en los agentes que contienen agentes 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, en cada caso referido al peso total del agente que contiene agentes de desintegración.

40 Asimismo, de acuerdo con la invención pueden usarse preferentemente, además, sistemas efervescentes de formación de gases como adyuvante de desintegración de pastillas. No obstante, los sistemas efervescentes preferentes se componen de al menos dos componentes que reaccionan el uno con el otro con la formación de gas, por ejemplo de carbonato de metales alcalinos y/o carbonado de hidrógeno así como un agente acidificante que es adecuado para liberar dióxido de carbono a partir de las sales de metales alcalinos en la solución acuosa. Un agente acidificante que libera dióxido de carbono a partir de las sales alcalinas en la solución acuosa es, por ejemplo, el ácido cítrico.

50 Las combinaciones de principios activos descritas anteriormente son adecuadas en particular para la limpieza de vajilla en procedimientos de lavado de vajilla a máquina. Un objeto adicional de la presente solicitud es un procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas, con el uso de un detergente para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención, dosificándose los detergentes para el lavado de vajilla a máquina preferentemente durante el transcurso del 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 interior de un lavavajillas. La dosificación o la introducción del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior del lavavajillas puede efectuarse de manera manual, preferentemente se dosifica el agente, no obstante, por medio de la cámara de dosificación del lavavajillas en el espacio interior del lavavajillas. En el transcurso del procedimiento de limpieza no se dosifica preferentemente ningún ablandador de agua adicional ni ningún abrillantador adicional en el espacio interior del lavavajillas. Un conjunto para un lavavajillas, que comprende

- 60 a) un detergente para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención;
b) un manual que indica al usuario el detergente para el lavado de vajilla a máquina que debe usarse sin adición de un abrillantador y/o una sal de reblandecimiento es un objeto adicional de esta solicitud.

65 Los detergentes para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención muestran sus propiedades de limpieza y de secado ventajosas en particular también en procedimientos de limpieza a baja temperatura. Los procedimientos de lavado de vajilla preferentes con el uso de agentes de acuerdo con la invención están caracterizados, por tanto, por que los procedimientos de lavado de vajilla se llevan a cabo a una temperatura de

baño por debajo de 60 °C, preferentemente por debajo de 50 °C.

Tal como se describió al principio, los agentes de acuerdo con la invención se caracterizan frente a detergentes para el lavado de vajilla a máquina convencionales por una capacidad de secado mejorada. Un objeto adicional de la presente solicitud es, por tanto, el uso de un detergente para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención para la mejora del secado durante el lavado de vajilla a máquina.

Ejemplos

- 10 Para comprobar el efecto de secado mejorado de detergentes para el lavado de vajilla de acuerdo con la invención se determinó la capacidad de secado de distintos detergentes para el lavado de vajilla de diferente composición.

- 15 Para ello se lavó una carga mecánica de vajilla, que comprende porcelana, vidrio, plástico y acero inoxidable, tras la adición de una cantidad de suciedad definida en un lavavajillas (Bosch SGS 57M82; 50° normal sin secado intenso) con 20 g de los detergentes para el lavado de vajilla a máquina expuestos en la siguiente tabla a una dureza de agua de 21 °dH. La dosificación de los detergentes para el lavado de vajilla se efectuó en el ciclo de lavado principal del procedimiento de lavado de vajilla.

	V1 [% en peso]	V2 [% en peso]	V3 [% en peso]	E1 [% en peso]	E2 [% en peso]
tripolifosfato de potasio	37	37	37	37	37
tensioactivo no iónico A ¹	--	6,1	2,0	2,0	2,0
tensioactivo no iónico B ²	6,1	--	4,0	4,0	4,0
copolímero aniónico ³	8,0	8,0	--	8,0	--
copolímero ⁴	--	--	--	--	8,0
percarbonato de sodio	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
TAED	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
carbonato de sodio	20	20	20	20	20
proteasa	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
amilasa	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
fosfonato	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
agua, mezcla	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100	hasta el 100

¹ $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, en la que - R, R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquénico con de 6 a 22 átomos de carbono; - x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40

² hidroxiéter mixto de fórmula general $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-20}-C_{2-26}$

³ copolímero aniónico del grupo de los polisulfonatos copoliméricos

⁴ copolímero aniónico del grupo de los polisulfonatos copoliméricos hidrófobamente modificados

- 20 El índice de secado se determinó 30 minutos después de la finalización del procedimiento de lavado, permaneciendo cerrada la puerta del lavavajillas durante estos 30 minutos.
El valor máximo en caso del mejor secado asciende a 0, en caso del peor secado a 6,0.
La formación de depósitos se determinó junto con el índice de secado.

- 25 Los resultados del ensayo se indican en la siguiente tabla y se desprenden como valores promedio de tres ensayos:

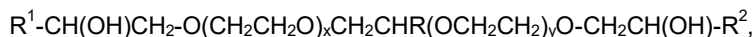
	V1	V2	V3	E1	E2
porcelana	4,5	4,5	1,5	3,0	1,5
vidrio	2,0	5,4	1,5	2,0	1,5
plástico	6,0	2,9	0,8	4,5	0,5
acero inoxidable	1,5	3,9	0,7	1,0	1,5
formación de depósitos	buena	buena	insuficiente	buena	buena

De estos resultados puede deducirse que la capacidad de secado de un detergente para el lavado de vajilla a máquina puede mejorarse claramente mediante el uso de una combinación de tensioactivos de acuerdo con la invención. Una mejora adicional basada en este sistema de tensioactivos puede conseguirse mediante la adición simultánea de un ácido polisulfónico hidrófobamente modificado.

REIVINDICACIONES

1. Detergente para el lavado de vajilla a máquina, que contiene adyuvante/s, enzima/s así como

a) un tensioactivo no iónico A de fórmula general



en la que

- R, R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquenoilo con de 6 a 22 átomos de carbono;
- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40;

b) un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A;
c) un copolímero C aniónico.

2. Detergente para el lavado de vajilla a máquina según la reivindicación 1, caracterizado por que el porcentaje en peso del tensioactivo no iónico A asciende a entre el 0,05 y el 10 % en peso, preferentemente a entre el 0,1 y el 8 % en peso, con preferencia a entre el 0,5 y el 5 % en peso y en particular a entre el 1 y el 3 % en peso.

3. Detergente para el lavado de vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como tensioactivo no iónico B se usa un tensioactivo de fórmula general R¹CH(OH)CH₂O-(CH₂CH₂O)₂₀₋₁₂₀-R², en la que R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con de 2 a 20 átomos de carbono.

4. Detergente para el lavado de vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el porcentaje en peso del tensioactivo no iónico B asciende a entre el 0,1 y el 30 % en peso, preferentemente a entre el 0,5 y el 20 % en peso, con preferencia a entre el 1 y el 10 % en peso y en particular a entre el 2 y el 6 % en peso.

5. Detergente para el lavado de vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero aniónico C copolimérico está seleccionado del grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos hidrófobamente modificados.

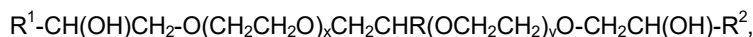
6. Detergente para el lavado de vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero aniónico C copolimérico está seleccionado del grupo de los copolímeros, que comprende

- i) monómero/s que contiene/n grupos ácido carboxílico
- ii) monómero/s que contiene/n grupos ácido sulfónico
- iii) monómero/s no iónico/s.

7. Detergente para el lavado de vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el porcentaje en peso del polímero aniónico copolimérico C asciende a entre el 0,1 y el 20 % en peso, preferentemente a entre el 0,5 y el 18 % en peso, con preferencia a entre el 1,0 y el 15 % en peso y en particular a entre el 4 y el 14 % en peso.

8. Detergente para el lavado de vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene

a) del 0,5 al 5 % en peso de un tensioactivo no iónico A de fórmula general



en la que

- R, R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquenoilo con de 6 a 22 átomos de carbono;
- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40

b) del 1 al 10 % en peso de un tensioactivo no iónico B, que es distinto del tensioactivo no iónico A;
c) del 1 al 15 % en peso de un polímero C aniónico copolimérico del grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos hidrófobamente modificados.

9. Procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas, con el uso de un detergente para el lavado de vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el procedimiento de lavado de vajilla se lleva a cabo a una temperatura de baño por debajo de 60 °C, preferentemente por debajo de 50 °C.

5 11. Uso de un detergente para el lavado de vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores para la mejora del secado durante el lavado de vajilla a máquina.