

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 955**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/72** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 3/39** (2006.01)

**C11D 3/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2009 PCT/EP2009/066100**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10063688**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09763945 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2364351**

54 Título: **Agente de limpieza**

30 Prioridad:

**05.12.2008 DE 102008060470**

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

**26.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WARKOTSCH, NADINE;  
ZIPFEL, JOHANNES;  
HOLDERBAUM, THOMAS y  
OTTOW, CLAUDIA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 633 955 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Agente de limpieza

5 La presente solicitud de patente describe agentes de limpieza, en particular agentes de limpieza para la limpieza a máquina de la vajilla. Son objeto de esta solicitud lavavajillas a máquina libres de fosfatos, que contienen una combinación de polímeros de limpieza activa así como tensioactivo no iónico y citrato/ácido cítrico.

10 A la vajilla lavada a máquina se le exige actualmente con frecuencia requerimientos más altos que a la vajilla lavada manualmente. Así, la vajilla debe estar tras la limpieza a máquina no solo completamente libre de restos de comida, sino por ejemplo que tampoco presente manchas blanquecinas, basadas en la dureza del agua u otras sales minerales, que por falta de agentes humectantes provienen de gotas de agua secadas.

15 Los lavavajillas a máquina modernos cumplen estos requerimientos mediante la integración de principios activos de limpieza, para el cuidado, desendurecedores del agua y de abrillantamiento activo y los conoce el consumidor por ejemplo como lavavajillas "2 en 1" o "3 en 1". Como parte constituyente esencial para el éxito de la limpieza, como para el éxito del abrillantamiento contienen ayudantes los lavavajillas a máquina previstos para el consumidor final privado. Estos ayudantes elevan por un lado la alcalinidad del baño de limpieza, en el que se emulsionan y se saponifican grasas y aceites con alcalinidad creciente, y reducen por otro lado, mediante complejación de los iones calcio contenidos en el baño acuoso, la dureza del agua del baño de limpieza. Como ayudantes especialmente eficaces han resultado los fosfatos de metales alcalinos, que por este motivo forman la parte constituyente principal de la mayoría de lavavajillas a máquina que pueden obtenerse comercialmente.

25 Aunque los fosfatos, por tanto, en cuanto a su acción ventajosa como parte constituyente de lavavajillas a máquina se estiman mucho, sin embargo su uso desde el punto de vista de la protección del medio ambiente es problemático, dado que una parte esencial del fosfato llega a través de las aguas residuales domésticas al agua y en particular en aguas estancadas (lagos, presas) desempeña un papel inquietante en su sobrefertilización. Como consecuencia de este fenómeno designado también como eutrofización se redujo considerablemente el uso de trifosfato de pentasodio en agentes de lavado de materiales textiles en algunos países, por ejemplo EE.UU., Canadá, Italia, Suecia, Noruega, mediante disposiciones legales y se prohibió totalmente en Suiza. En Alemania permiten contener a los lavavajillas desde 1984 como máximo aún un 20 % de estos ayudantes.

35 Como sustitutos o sustancias de intercambio de fosfato se usan en agentes de lavado de materiales textiles además de ácido nitrilotriacético sobre todo silicatos de aluminio y sodio (zeolitas). Estas sustancias no son adecuadas sin embargo para su uso en lavavajillas a máquina por motivos distintos. Como alternativas a los fosfatos de metal alcalino en lavavajillas a máquina se discuten por tanto en la bibliografía una serie de sustancias sustitutivas, de las que se destacan especialmente los citratos.

40 Los lavavajillas a máquina libres de fosfatos, que además de un citrato contienen adicionalmente carbonatos, agentes blanqueadores y enzimas, se describen por ejemplo en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692020 B1 (Henkel KGaA).

45 Otra alternativa a los fosfatos de metal alcalino, que se usa como único ayudante preferentemente sin embargo en combinación con citratos, es el ácido metilglicindiacético (MGDA). Los lavavajillas a máquina 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).

50 Como sustancias constitutivas que inhiben la formación de capa de lavavajillas a máquina se describen además polímeros que contienen grupos ácido sulfónico, los denominados sulfopolímeros, en la solicitud de patente alemana DE 102007006630 A1, las solicitudes de patente internacional WO 2005/090540 A1, WO 2006/018107 A1 y WO 2008/017620, el modelo de utilidad alemán DE20019913 U1 así como la patente estadounidense US 6207780 B1.

55 A pesar de los esfuerzos hasta ahora no se ha logrado hasta el momento por parte de los fabricantes de lavavajillas a máquina facilitar lavavajillas a máquina libres de fosfatos que sean comparables en cuanto a su potencia de limpieza y abrillantamiento así como en particular también a su potencia de inhibición de formación de capa con agentes de limpieza que contienen fosfato o incluso superen a éstos. Sin embargo, una igualdad de potencia de este tipo es condición previa para la introducción en el mercado con éxito de agentes de limpieza libres de fosfato, dado que la mayoría de consumidores finales, a pesar de la amplia discusión pública de temas políticos medioambientales, siempre se decide contra un producto ecológicamente ventajoso, cuando este no corresponde al estándar comercial en cuanto a su precio y/o su potencia.

60 Considerando esta situación de partida, según esto, el objetivo de la presente solicitud consistía en la facilitación de un lavavajillas a máquina libre de fosfatos, que tanto en relación a su potencia de limpieza como también en relación a sus resultados de abrillantamiento y su potencia con respecto a la inhibición de formación de capa pudiera compararse con agentes de limpieza que contienen fosfatos convencionales o incluso superara a éstos.

65

Se determinó que los lavavajillas a máquina que además de ayudantes y agentes blanqueadores contienen adicionalmente una mezcla de polímeros específicos que contienen grupos ácido sulfónico así como tensioactivo no iónico y del 5 % al 60 % en peso de citrato y ácido cítrico, presentan también sin adición de fosfatos de metal alcalino una excelente inhibición de formación de capa así como potencia de limpieza y abrillantamiento.

Un primer objeto de la presente solicitud es por tanto un lavavajillas a máquina libre de fosfato, que contiene ayudantes, agentes blanqueadores, así como además

- a) copolímero modificado de manera hidrófoba A, que comprende monómeros ai) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados, monómeros aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados y monómeros aiij) 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, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y  $R^4$  representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 6 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono,
- b) copolímero no modificado de manera hidrófoba B, que comprende monómeros bi) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados y monómeros bii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
- c) tensioactivo no iónico C
- d) del 5 % al 60 % en peso de citrato y ácido cítrico.

Los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención contienen ayudantes, agentes blanqueadores así como los copolímeros A y B, el tensioactivo no iónico C así como del 5 % al 60 % en peso de citrato y ácido cítrico. Mediante el uso de una mezcla de los copolímeros A y B pueden conseguirse de manera sorprendente mejores resultados de abrillatado que mediante la adición de la misma cantidad del copolímero A o B.

Una parte constituyente esencial de agentes de acuerdo con la invención son los ayudantes. Al grupo de estos ayudantes pertenecen en particular los citratos así como los carbonatos y los co-ayudantes orgánicos.

La denominación "citrato" comprende a este respecto también el ácido cítrico como también sus sales, en particular sus sales de metal alcalino. Los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención contienen ácido cítrico y citrato, preferentemente citrato de sodio, en cantidades del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 10 % al 50 % en peso y en particular del 15 % al 40 % en peso.

Se prefiere especialmente el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalino(s), de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 10 % al 40 % en peso y en particular del 15 % al 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso del lavavajillas a máquina.

Algunas otras formulaciones a modo de ejemplo para lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden deducirse de la siguiente tabla 1:

Sustancia constitutiva	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
citrato	del 5,0 al 60	del 10 al 50	del 10 al 50	del 15 al 40
Carbonato	del 5,0 al 50	del 5,0 al 50	del 10 al 40	del 15 al 30
agentes blanqueadores	del 1,0 al 20	del 2,0 al 15	del 2,0 al 15	del 4,0 al 12
Copolímero A	del 1,0 al 12	del 2,0 al 10	del 2,0 al 10	del 3,0 al 8,0
Copolímero B	del 2,0 al 16	del 4,0 al 14	del 4,0 al 14	del 6,0 al 12
tensioactivo no iónico C	del 0,5 al 8	del 1,0 al 7,0	del 1,0 al 7,0	del 2,0 al 6,0
misceláneos	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100

Como coayudante orgánico pueden mencionarse en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, dextrinas y fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Las sustancias soporte orgánicas útiles son por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden usarse en forma del ácido libre y/o de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo son éstos ácido adípico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que un uso de este tipo no esté reprobado por motivos ecológicos, así como mezclas de éstos. Los ácidos libres tienen además de su acción de ayudante habitualmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por consiguiente también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más moderado de agentes de lavado o de limpieza. En particular pueden mencionarse según esto ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de estos.

Los fosfonatos formadores de complejo comprenden además del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico una serie de distintos compuestos tales como por ejemplo ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP). En esta solicitud se prefieren en particular hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) como coayudante. Este se usa preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de manera neutra y la sal de tetrasodio de manera alcalina (pH 9).

Como aminoalcanofosfonatos se tienen en cuenta preferentemente etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Éstos se usan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de manera neutra, por ejemplo como sal de hexasodio de EDTMP o bien como sal de heptasodio y octasodio de DTPMP. Como ayudante se usa a este respecto de la clase de los fosfonatos preferentemente HEDP. Los aminoalcanofosfonatos tienen además una marcada capacidad de unión de metales pesados. De manera correspondiente a esto puede preferirse, en particular cuando los agentes contienen también agentes blanqueadores, usar aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o usar mezclas de los fosfonatos mencionados.

Un lavavajillas a máquina preferente en el contexto de esta solicitud contiene uno o varios fosfonato(s) del grupo

- a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o sus sales;
- b) ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;
- c) ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y/o sus sales;
- d) ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sus sales;
- e) ácido 2-fosfonobutano-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 especialmente lavavajillas a máquina que contienen como fosfonatos ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP).

Lógicamente, los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención pueden contener dos o más fosfonatos distintos.

La proporción en peso de los fosfonatos en el peso total de los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 1 % al 8 % en peso, preferentemente a del 1,2 % al 6 % en peso y en particular a del 1,5 % al 4 % en peso.

Una segunda parte constituyente esencial de los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención son los agentes blanqueadores, prefiriéndose de acuerdo con la invención agentes blanqueadores de oxígeno.

Entre los compuestos que sirven como agentes blanqueadores, que proporcionan  $H_2O_2$  en agua tienen especialmente importancia el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros agentes blanqueadores que pueden usarse son por ejemplo peroxipirofosfatos, citrato perhidratado así como sales perácidas o perácidos que proporcionan  $H_2O_2$ , tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido dipirazelaico, perácido de ftaloimino o ácido diperdodecandioico. Además pueden usarse también agentes blanqueadores del grupo de los agentes blanqueadores orgánicos. Los agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, tales como por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos especialmente los peroxiácidos de alquilo y los peroxiácidos de arilo.

Los lavavajillas a máquina libres de fosfatos preferentes están caracterizados por que el lavavajillas contiene, en cada caso con respecto al peso total del lavavajillas, del 1,0 % al 20 % en peso, preferentemente del 2 % al 15 % en peso y en particular del 4 % al 12 % en peso de percarbonato de sodio.

Para conseguir durante la limpieza a temperaturas de 60 °C y por debajo de esta una acción de blanqueo mejorada, pueden contener los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención adicionalmente activadores de blanqueo. Como activadores de blanqueo pueden usarse compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente de 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico eventualmente sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo eventualmente sustituido. Se prefieren alquilendiaminas poliaciladas, habiendo resultado especialmente adecuada tetraacetiletildiamina (TAED).

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 8 % en peso, especialmente del 2 % al 8 % en peso y de manera especialmente preferente del 2 % al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes que contienen activadores de blanqueo.

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

Con especial preferencia se usan complejos de manganeso en el estado de oxidación II, III, IV o IV, que contienen preferentemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones donadoras N, NR, PR, O y/o S. Preferentemente se usan ligandos que presentan funciones donadoras de nitrógeno. A este respecto puede usarse de manera especialmente preferente catalizador(es) de blanqueo en los agentes de acuerdo con la invención, que contienen como ligandos macromoleculares 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Los complejos de manganeso adecuados son por ejemplo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$  y  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc}=\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$ .

Lavavajillas a máquina, caracterizados por que éstos contienen adicionalmente un catalizador de blanqueo seleccionado del grupo de las sales de metales de transición y complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo, preferentemente del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me<sub>3</sub>-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me<sub>4</sub>-TACN), se prefieren de acuerdo con la invención, dado que mediante los catalizadores de blanqueo mencionados anteriormente puede mejorarse de manera significativa en particular el resultado de limpieza.

Los complejos de metal de transición que refuerzan 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 con respecto al peso total de los agentes que contienen catalizador de blanqueo. En casos especiales puede usarse sin embargo también más catalizador de blanqueo.

Algunas otras formulaciones a modo de ejemplo para lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden deducirse de la siguiente tabla 2:

Sustancia constitutiva	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
cittrato	del 5,0 al 60	del 10 al 50	del 10 al 50	del 15 al 40
carbonato	del 5,0 al 50	del 5,0 al 50	del 10 al 40	del 15 al 30
percarbonato de sodio	del 1,0 al 20	del 2,0 al 15	del 2,0 al 15	del 4,0 al 12
copolímero A	del 1,0 al 12	del 2,0 al 10	del 2,0 al 10	del 3,0 al 8,0
copolímero B	del 2,0 al 16	del 4,0 al 14	del 4,0 al 14	del 6,0 al 12
tensioactivo iónico C	del 0,5 al 8	del 1,0 al 7,0	del 1,0 al 7,0	del 2,0 al 6,0
activador de blanqueo	del 0 al 8	del 0 al 8	del 0 al 8	del 2,0 al 6,0
catalizador de blanqueo	del 0 al 5,0	del 0 al 1,0	del 0 al 1,0	del 0,0025 al 1,0
fosfonato	del 0 al 8,0	del 1 al 8,0	del 0 al 8,0	del 0 al 8,0
misceláneos	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100

Los copolímeros modificados de manera hidrófoba A son una tercera parte constituyente esencial de los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención. Estos copolímeros comprenden además de un monómero ai) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados además al menos un monómero aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados y al menos un monómero hidrófobo aiii) de fórmula general  $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-XR}^4$ , en la que  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  independientemente entre sí representa -H, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y  $\text{R}^4$  representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

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



- 5 En el caso de los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico se prefieren aquéllos de fórmula  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ , en la que  $R^5$  a  $R^7$  independientemente entre sí representa  $-H$ ,  $-CH_3$ , un resto alquilo de cadena lineal o ramificado saturado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con  $-NH_2$ ,  $-OH$  o  $-COOH$  o representa  $-COOH$  o  $-COOR^4$ , siendo  $R^4$  un resto de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y  $X$  representa un grupo espaciador opcionalmente existente que se selecciona de  $-(CH_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  con  $k = 1$  a 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$  y  $-C(O)-NHCH(CH_2CH_3)-$ .

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de fórmulas

- 15  $H_2C=CH-X-SO_3H$   
 $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$   
 20  $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H,$

en los 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 existente, que se selecciona de  $-(CH_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  con  $k = 1$  a 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

- 25 Los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferentes 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-propeno-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.

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

- 40 Como monómeros hidrófobos se usan monómeros de la 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  $-H$ ,  $-CH_3$  o  $-C_2H_5$ ,  $X$  representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de  $-CH_2-$ ,  $-C(O)O-$  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 6 a 22 átomos de carbono.

- Los monómeros hidrófobos especialmente preferentes son 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, etilciclohexeno, 1-octeno,  $\alpha$ -olefinas con 10 o más átomos de carbono tales como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y  $\alpha$ -olefina C22, 2-estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, metacrilato de metilo, *N*-(metil)acrilamida, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, *N*-(2-etilhexil)acrilamida, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, *N*-(octil)acrilamida, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, *N*-(lauril)acrilamida, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, *N*-(estearil)acrilamida, acrilato de behenilo, metacrilato de behenilo y *N*-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

- 60 Además contienen los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención como parte constituyente de los copolímeros modificados de manera hidrófoba A monómeros aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados.

- Como monómeros aii) se usan con preferencia monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos con la fórmula general  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ , en la que  $R^1$  a  $R^3$  independientemente entre sí representa  $-H$ ,  $-CH_3$ , un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenos sustituidos con  $-NH_2$ , -

OH o -COOH tal como se han definido anteriormente o representa -COOH o -COOR<sup>4</sup>, en el que R<sup>4</sup> es un resto de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

Los monómeros i) que contienen grupos carboxilo especialmente preferentes son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido  $\alpha$ -cianoacrílico, ácido crotónico, ácido  $\alpha$ -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenumalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. En particular se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico.

La proporción en peso del copolímero A en el peso total de los lavavajillas a máquina libres de fosfato de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 1 % al 12 % en peso, preferentemente del 2 % al 10 % en peso y en particular del 3 % al 8 % en peso.

Como otra parte constituyente esencial contienen los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención el copolímero B. Este copolímero B contiene al menos un monómero bi) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados y al menos un monómero bii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados. Los monómeros del grupo de los ácidos sulfónicos preferentes para su uso en el copolímero B son idénticos a los compuestos preferentes previstos anteriormente para su uso en los copolímeros A, por tanto en este punto para evitar repeticiones se remite a las realizaciones de allí.

La proporción en peso del copolímero B en el peso total de los lavavajillas a máquina libres de fosfato de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 2 % al 16 % en peso, preferentemente a del 4 % al 14 % en peso y en particular del 6 % al 12 % en peso.

La masa molar de los sulfo-copolímeros A y B usados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los lavavajillas a máquina preferentes están caracterizados por que los copolímeros A y B presentan masa molar de 2000 a 200.000 g mol<sup>-1</sup>, preferentemente de 4000 a 25.000 g mol<sup>-1</sup> y en particular de 5000 a 15.000 g mol<sup>-1</sup>.

Algunas otras formulaciones a modo de ejemplo para lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden deducirse de la siguiente tabla 3:

Sustancia constitutiva	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
citrato	del 5,0 al 60	del 10 al 50	del 10 al 50	del 15 al 40
carbonato	del 5,0 al 50	del 5,0 al 50	del 10 al 40	del 15 al 30
percarbonato de sodio	del 1,0 al 20	del 2,0 al 15	del 2,0 al 15	del 4,0 al 12
copolímeros A <sup>1)</sup>	del 1,0 al 12	del 2,0 al 10	del 2,0 al 10	del 3,0 al 8,0
copolímero B <sup>2)</sup>	del 2,0 al 16	del 4,0 al 14	del 4,0 al 14	del 6,0 al 12
tensioactivo no iónico C	del 0,5 al 8	del 1,0 al 7,0	del 1,0 al 7,0	del 2,0 al 6,0
activador de blanqueo	del 0 al 8	del 0 al 8	del 0 al 8	del 2,0 al 6,0
catalizador de blanqueo	del 0 al 5,0	del 0 al 1,0	del 0 al 1,0	del 0,0025 al 1,0
fosfonato	del 0 al 8,0	del 1 al 8,0	del 0 al 8,0	del 0 al 8,0
misceláneos	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100

<sup>1)</sup> copolímero A, que comprende - monómeros ai) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados - monómeros aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados - monómeros aiii) de la fórmula general R<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)C=C(R<sup>3</sup>)-X-R<sup>4</sup>, en la que R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> independientemente entre sí representa -H, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R<sup>4</sup> representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

<sup>2)</sup> copolímero B, que comprende - monómeros bi) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados - monómeros bii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados

Los agentes de acuerdo con la invención contienen además tensioactivos. Al grupo de los tensioactivos pertenecen los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos catiónicos y los tensioactivos anfóteros. Preferentemente, los lavavajillas a máquina contienen tensioactivos no iónicos en cantidades entre el 0,5 % y el 8 % en peso.

Se prefieren de acuerdo con la invención lavavajillas a máquina libres de fosfato, caracterizados por que la proporción en peso del tensioactivo no iónico C en el peso total del lavavajillas a máquina asciende a del 0,5 % al 8 % en peso, preferentemente a del 1 % al 7 % en peso y en particular a del 2 % al 6 % en peso.

Como tensioactivos no iónicos pueden usarse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Como tensioactivos no iónicos son adecuados por ejemplo alquilglicósidos de fórmula general  $RO(G)_x$ , en la que R corresponde a un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2 con 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicósido con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en de 1,2 a 1,4.

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

Otra clase de tensioactivos no iónicos usados preferentemente que se usan o bien como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

Como tensioactivos preferentes se usan tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil. Con especial preferencia contienen los agentes de lavado o de limpieza, en particular agentes de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina, tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren, sin embargo, etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol graso de sebo o alcohol oleílico, y en promedio de 2 a 8 mol de OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen por ejemplo alcoholes  $C_{12-14}$  con 3 OE o 4 OE, alcoholes  $C_{9-11}$  con 7 OE, alcoholes  $C_{13-15}$  con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes  $C_{12-18}$  con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, tales como mezclas de alcohol  $C_{12-14}$  con 3 OE y alcohol  $C_{12-18}$  con 5 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores promedio estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o un número quebrado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos reducida (*narrow range ethoxylates*, NRE). De manera adicional a estos tensioactivos no iónicos pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ello son alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

Con especial preferencia se usan por tanto tensioactivos no iónicos etoxilados, que se obtuvieron a partir de monohidroalcanoles  $C_{8-20}$  o alquilfenoles  $C_{6-20}$  o alcoholes grasos  $C_{16-20}$  y más de 12 mol, preferentemente más de 15 mol y en particular más de 20 mol óxido de etileno por mol de alcohol. Un tensioactivo no iónico especialmente preferente se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol  $C_{16-20}$ ), preferentemente un alcohol  $C_{18}$  y al menos 12 mol, preferentemente al menos 15 mol y en particular al menos 20 mol de óxido de etileno. Entre éstos se prefieren especialmente los denominados "etoxilatos de intervalo estrecho".

Con especial preferencia se usan además combinaciones de uno o varios alcoholes grasos de sebo con 20 a 30 OE y desespumantes de silicona.

En particular se prefieren tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. El (los) tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de 20 °C, preferentemente por encima de 25 °C, de manera especialmente preferente entre 25 °C y 60 °C y en particular entre 26,6 °C y 43,3 °C, se prefiere(n) especialmente.

Los tensioactivos no iónicos adecuados que presentan puntos de fusión o de ablandamiento en el intervalo de temperatura mencionado son por ejemplo tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil, que pueden ser sólidos o altamente viscosos a temperatura ambiente. Si se usan tensioactivos no iónicos que son altamente viscosos a temperatura ambiente, entonces se prefiere que éstos presenten una viscosidad por encima de 20 Pa·s, preferentemente por encima de 35 Pa·s y en particular por encima de 40 Pa·s. También se prefieren tensioactivos no iónicos que tienen consistencia cerosa a temperatura ambiente, dependiendo de su fin de aplicación.

Los tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, de manera especialmente preferente del grupo de los alcoholes alcoxilados de manera mixta y en particular del grupo de los tensioactivos no iónicos de OE-OA-OE, se usan igualmente con especial preferencia.

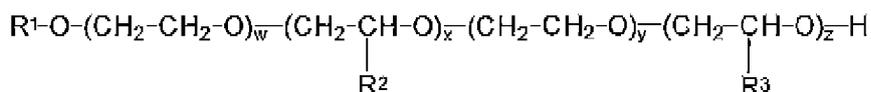
El tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente tiene preferentemente unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente constituyen aquellas unidades de OP hasta el 25 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferentes son monohidroalcanoles o alquilfenoles etoxilados,

que presentan adicionalmente copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o alquilfenol de tales moléculas de tensioactivo no iónico constituye a este respecto preferentemente más del 30 % en peso, de manera especialmente preferente más del 50 % en peso y en particular más del 70 % en peso de la masa molar total de tales tensioactivos no iónicos. Los agentes preferentes están caracterizados porque éstos contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno en la molécula constituyen 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 que van a usarse 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 formados con una estructura más compleja tales como tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (OP/OE/OP). Tales tensioactivos no iónicos de (OP/OE/OP) se caracterizan además por buen control de formación de espuma.

Otros tensioactivos no iónicos que van a usarse con especial preferencia con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente contienen del 40 % al 70 % de una combinación de polímeros de bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene el 75 % en peso de un copolímero de bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 mol de óxido de etileno y 44 mol de óxido de propileno y el 25 % en peso de un copolímero de bloque 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.

Como tensioactivos no iónicos especialmente preferentes han resultado en el contexto de la presente invención los tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil, que presentan unidades alternas de óxido de etileno y óxido de alquileo. Entre éstos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, uniéndose en cada caso de uno a diez grupos OE o OA uno a otro, antes de que siga un bloque de los grupos distintos en cada caso. En el presente documento se prefieren tensioactivos no iónicos de fórmula general



en la que  $R^1$  representa un resto alquilo o alqueno  $C_{6-24}$  de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado; cada grupo  $R^2$  o  $R^3$  independientemente entre sí se selecciona 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 representan números enteros de 1 a 6.

Los tensioactivos no iónicos preferentes de la fórmula mencionada anteriormente pueden prepararse mediante procedimientos conocidos a partir de los correspondientes alcoholes  $R^1-OH$  y óxido de etileno o alquileo. El resto  $R^1$  en la fórmula mencionada anteriormente puede variar dependiendo del origen del alcohol. Si se usan fuentes nativas, el resto  $R^1$  presenta un número par de átomos de carbono y está por regla general no ramificado, prefiriéndose los restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol graso de coco, de palma, de sebo o alcohol oleílico. Los alcoholes accesibles a partir de fuentes sintéticas son por ejemplo los alcoholes de Guerbet o restos ramificados con metilo en la posición 2 o bien lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos de oxoalcohol. Independientemente del tipo del alcohol usado para la preparación de los tensioactivos no iónicos contenidos en los agentes se prefieren tensioactivos no iónicos en los que  $R^1$  en la fórmula mencionada anteriormente representa un resto alquilo con 6 a 24, preferentemente de 8 a 20, de manera especialmente preferente de 9 a 15 y en particular de 9 a 11 átomos de carbono.

Como unidad de óxido de alquileo, que está contenida de manera alterna con respecto a la unidad de óxido de etileno en los tensioactivos no iónicos preferentes, se tiene en consideración además de óxido de propileno en particular óxido de butileno. Sin embargo son adecuados también otros óxidos de alquileo, en los que  $R^2$  o  $R^3$  independientemente entre sí se seleccionan de  $-CH_2CH_2-CH_3$  o  $CH(CH_3)_2$ . Preferentemente se usan tensioactivos no iónicos de la fórmula mencionada anteriormente, en los que  $R^2$  o  $R^3$  representan un resto  $-CH_3$ ,  $w$  y  $x$  independientemente entre sí representan valores de 3 o 4 e  $y$  y  $z$  independientemente entre sí representan valores de 1 o 2.

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

Con especial preferencia se usan tensioactivos no iónicos del grupo de los hidroxiéteres mixtos, dado que estos tensioactivos no iónicos en comparación con tensioactivos no iónicos de otras clases de tensioactivo producen propiedades de abrillantado de los lavavajillas a máquina claramente mejores.

Se prefieren de acuerdo con la invención tensioactivos de fórmula general  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí representan un resto alquilo o alqueno  $C_{2-40}$  de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representan un resto del grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3)$ ; y w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

Los lavavajillas a máquina libres de fosfatos especialmente preferentes están caracterizados, por tanto, por que éstos contienen un tensioactivo no iónico C de fórmula general  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$ , en la que

- $R^1$  representa un resto alquilo o alqueno  $C_{6-24}$  de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado;
- $R^2$  representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representan un resto del grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3)$ ,
- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

Se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales que, de acuerdo con la fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , además de un resto  $R^1$ , que representa restos de 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, presentan además un resto de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático  $R^2$  con 1 a 30 átomos de carbono, en el que x representa valores entre 1 y 90, preferentemente representa valores entre 30 y 80 y en particular representa valores entre 30 y 60.

Se prefieren especialmente tensioactivos de fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , en la que  $R^1$  representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de éstos,  $R^2$  designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de éstos y x representa valores entre 0,5 y 1,5 así como y representa un valor de al menos 15.

Mediante el uso de los tensioactivos descritos anteriormente con un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos de alquilo terminales puede mejorarse claramente, en comparación con alcoholes grasos polialcoxilados convencionales sin grupo hidroxilo libre, la formación de capas en la limpieza de la vajilla a máquina.

Se prefieren especialmente además aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH(R}^3)\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí representan un resto de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono,  $R^3$  independientemente entre sí se selecciona de  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH(CH}_3)_2$ , preferentemente sin embargo representa  $-\text{CH}_3$ , y x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 32, prefiriéndose muy especialmente tensioactivos no iónicos con  $R^3 = -\text{CH}_3$  y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

Otros tensioactivos no iónicos que pueden usarse preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{OR}^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono,  $R^3$  representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor x es  $\geq 2$ , puede ser distinto cada  $R^3$  en la fórmula anterior  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{OR}^2$ .  $R^1$  y  $R^2$  son preferentemente restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto  $R^3$  se prefieren especialmente H,  $-\text{CH}_3$  o  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Los valores especialmente 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 distinto, en el caso de que sea  $x \geq 2$ . Mediante esto puede variarse la unidad de óxido de alqueno en los corchetes. Si x representa por ejemplo 3, puede seleccionarse el resto  $R^3$  para formar unidades de óxido de etileno ( $R^3 = \text{H}$ ) u óxido de propileno ( $R^3 = \text{CH}_3$ ) que pueden unirse en cualquier 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 se ha seleccionado en este caso a modo de ejemplo y puede ser superior a esto, aumentando la anchura de variación con valores de x crecientes e incluyéndose por ejemplo un gran número de grupos (OE), combinado con un bajo número de grupos (OP), o a la inversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales especialmente preferentes de la fórmula anterior presentan valores de  $k = 1$  y  $j = 1$ , de modo que se simplifica la fórmula mencionada anteriormente en  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3)\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OR}^2$ . En la fórmula mencionada en último lugar son  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tal como se han definido anteriormente y x representa números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. Se prefieren especialmente tensioactivos en los que los restos  $R^1$  y  $R^2$  presentan de 9 a 14 átomos de C,  $R^3$  representa 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 promedio estadísticos, que pueden ser para un producto especial un número entero o un número quebrado. Debido a los procedimientos de preparación, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas no están constituidos en la mayoría de los casos por un representante individual, sino por mezclas, de manera que pueden resultar tanto para las longitudes de cadena de C como también para los grados de etoxilación o grados de alcoxilación valores promedio y números quebrados que se deducen de esto.

Lógicamente pueden usarse los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente no solo como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivos no se designan a este respecto mezclas de tensioactivos no iónicos, que se encuentran en su totalidad bajo 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 mediante fórmulas generales distintas de las fórmulas generales mencionadas anteriormente.

En una forma de realización especialmente preferente comprenden los lavavajillas a máquina libres de fosfatos de acuerdo con la invención

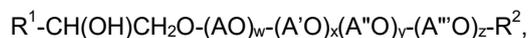
a) del 2 % al 10 % en peso de copolímero modificado de manera hidrófoba A, que comprende

- monómeros ai) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados
- monómeros aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados
- monómeros aiii) 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, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -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 6 a 22 átomos de carbono

b) del 4 % al 14 % en peso de copolímero no modificado de manera hidrófoba B, que comprende

- monómeros bi) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados
- monómeros bii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados

c) del 1 % al 7 % en peso de tensioactivo no iónico de la fórmula general



en la que

- $R^1$  representa un resto alquilo o alqueno C<sub>6-21</sub> de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado;
- $R^2$  representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representa un resto del grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),
- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0,

d) del 10 % al 50 % en peso de citrato y ácido cítrico

e) del 2 % al 15 % en peso de percarbonato de sodio

Algunas otras formulaciones a modo de ejemplo para lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención pueden deducirse de la siguiente tabla 4:

Sustancia constitutiva	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
citrato	del 5,0 al 60	del 10 al 50	del 10 al 50	del 15 al 40
carbonato	del 5,0 al 50	del 5,0 al 50	del 10 al 40	del 15 al 30
percarbonato de sodio	del 1,0 al 20	del 2,0 al 15	del 2,0 al 15	del 4,0 al 12
copolímero A <sup>1)</sup>	del 1,0 al 12	del 2,0 al 10	del 2,0 al 10	del 3,0 al 8,0
copolímero B <sup>2)</sup>	del 2,0 al 16	del 4,0 al 14	del 4,0 al 14	del 6,0 al 12
tensioactivo no iónico C <sup>3)</sup>	del 0,5 al 8	del 1,0 al 7,0	del 1,0 al 7,0	del 2,0 al 6,0
activador de blanqueo	del 0 al 8	del 0 al 8	del 0 al 8	del 2,0 al 6,0

Sustancia constitutiva	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
catalizador de blanqueo	del 0 al 5,0	del 0 al 1,0	del 0 al 1,0	del 0,0025 al 1,0
fosfonato	del 0 al 8,0	del 1 al 8,0	del 0 al 8,0	del 0 al 8,0
misceláneos	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100

<sup>1)</sup> copolímero A, que comprende - monómeros ai) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados -monómeros aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados - monómeros aiii) de la 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, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y  $R^4$  representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

<sup>2)</sup> copolímero B, que comprende - monómeros bi) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados -monómeros bii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados

<sup>3)</sup> tensioactivo no iónico 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 -  $R^1$  representa un resto alquilo o alqueno C<sub>6-24</sub> de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado; -  $R^2$  representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono; - A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representa un resto del grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-, - w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

Una parte constituyente opcional de los agentes de acuerdo con la invención son además de los colorantes y sustancias aromáticas, las enzimas que se usan para el aumento de la potencia de lavado o de limpieza de agentes de lavado o de limpieza. A estas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se encuentran a disposición variantes mejoradas para su uso en agentes de lavado o de limpieza, que se usan preferentemente de manera correspondiente. Los agentes de lavado o de limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de  $1 \times 10^{-8}$  al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo el procedimiento de BCA o el procedimiento de biuret.

Entre las proteasas se prefieren aquéllas del tipo subtilisina. Los ejemplos de esto son la subtilisina BPN' y Carlsberg así como sus formas posteriormente desarrolladas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que van a asignarse a las subtilasas, sin embargo ya no a las subtilisinas en el sentido más estricto, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

Ejemplos de amilasas que pueden usarse de acuerdo con la invención son las  $\alpha$ -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los desarrollos posteriores de las amilasas mencionadas anteriormente mejorados para su uso en agentes de lavado y de limpieza. Además han de destacarse para este fin las  $\alpha$ -amilasas de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) 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, sin embargo también para generar *in situ* perácidos a partir de precursores adecuados. A esto pertenecen por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originariamente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o desarrolladas posteriormente, en particular aquéllas con el intercambio de aminoácido D96L. Además pueden usarse por ejemplo las cutinasas, que se han aislado originariamente de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Pueden usarse además lipasas, o cutinasas, cuyas enzimas de partida se han aislado originariamente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

Además pueden usarse enzimas que se engloban por el término hemicelulasas. A esto pertenecen por ejemplo mananasas, xantanasas, pectiniasas (= pectinasas), pectinesterasas, pectatlasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululananas y  $\beta$ -glucanasas.

Para el aumento de la acción blanqueadora pueden usarse de acuerdo con la invención oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidadas, tales como halo-peroxidadas, cloro-peroxidadas, bromo-peroxidadas, lignina-peroxidadas, glucosa-peroxidadas o manganeso-peroxidadas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente se añaden de manera adicional compuestos preferentemente orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas para reforzar la actividad de las respectivas oxidorreductasas (potenciador) o para garantizar el flujo de electrones en caso de potenciales redox muy distintos entre las enzimas oxidantes y las suciedades (mediadores).

Las enzimas pueden usarse en cualquier forma establecida según el estado de la técnica. A esto pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en caso

de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente a ser posible concentradas, con bajo contenido en agua y/o mezcladas con estabilizadores.

5 Como alternativa pueden encapsularse las enzimas tanto para la forma de dosificación sólida como también para la forma de dosificación líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución de enzima junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquéllas en las que las enzimas están incluidas como en un gel solidificado o en aquéllas del tipo núcleo-cubierta, en el que un núcleo que contiene enzimas está revestido con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a productos químicos. En capas colocadas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, sustancias blanqueadoras o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por vibración o por rodillos o en procesos de lecho fluidizado. Ventajosamente los granulados de este tipo, por ejemplo mediante aplicación de agentes formadores de película poliméricos, tienen bajo contenido en polvo y son estables en almacenamiento debido al revestimiento.

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

20 Una proteína y/o enzima puede protegerse especialmente durante el almacenamiento contra daños como por ejemplo inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo mediante influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. En la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas se prefiere especialmente una inhibición de la proteólisis, en particular cuando los agentes contienen también proteasas. Los agentes de lavado o de limpieza pueden contener para este fin estabilizadores: la facilitación de agentes de este tipo representa una forma de realización preferente de la presente invención.

25 Preferentemente se usan una o varias enzimas y/o preparaciones de enzimas, preferentemente preparaciones de proteasa sólidas y/o preparaciones de amilasa, en cantidades del 0,1 % al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 8 % en peso y en particular del 0,5 % al 8 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente que contiene enzimas.

30 En otra forma de realización especialmente preferente, los lavavajillas a máquina libres de fosfatos de acuerdo con la invención comprenden

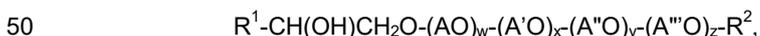
a) copolímero modificado de manera hidrófoba A, que comprende - monómeros ai) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados

35 - monómeros aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados  
 - monómeros aiii) 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, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y  $R^4$  representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

b) copolímero no modificado de manera hidrófoba B, que comprende

45 - monómeros bi) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados  
 - monómeros bii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados

c) tensioactivo no iónico de la fórmula general



en la que

55 -  $R^1$  representa un resto alquilo o alqueno  $C_{6-24}$  de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado;  
 -  $R^2$  representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;  
 - A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representa un resto del grupo  
 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),  
 - w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0,

60 d) citrato y/o ácido cítrico  
 e) percarbonato de sodio  
 f) catalizador de blanqueo y/o activador de blanqueo  
 g) fosfonato  
 65 h) enzima.

Algunas otras formulaciones a modo de ejemplo para lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención preferentes pueden deducirse de la siguiente tabla 5:

Sustancia constitutiva	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
citrato	del 5,0 al 60	del 10 al 50	del 10 al 50	del 15 al 40
carbonato	del 5,0 al 50	del 5,0 al 50	del 10 al 40	del 15 al 30
percarbonato de sodio	del 1,0 al 20	del 2,0 al 15	del 2,0 al 15	del 4,0 al 12
copolímero A	del 1,0 al 12	del 2,0 al 10	del 2,0 al 10	del 3,0 al 8,0
copolímero B	del 2,0 al 16	del 4,0 al 14	del 4,0 al 14	del 6,0 al 12
tensioactivo no iónico C	del 0,5 al 8	del 1,0 al 7,0	del 1,0 al 7,0	del 2,0 al 6,0
activador de blanqueo	del 0 al 8	del 0 al 8	del 0 al 8	del 2,0 al 6,0
catalizador de blanqueo	del 0 al 5,0	del 0 al 1,0	del 0 al 1,0	del 0,0025 al 1,0
fosfonato	del 0 al 8,0	del 1 al 8,0	del 0 al 8,0	del 0 al 8,0
preparación(es) enzimática(s)	del 0,1 al 12	del 0,1 al 12	del 0,5 al 8,0	del 0,5 al 8,0
misceláneos	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100

5 Un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, usando un lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención es otro objeto de la presente solicitud, dosificándose los lavavajillas a máquina preferentemente durante el ciclo de un programa de lavado de la vajilla, antes del inicio del ciclo de lavado principal o en el transcurso del ciclo de lavado principal en el espacio interior de una máquina lavavajillas. La dosificación o la entrada del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior de la máquina lavavajillas puede realizarse de manera manual, sin embargo preferentemente se dosifica el agente por medio de la cámara de dosificación de la máquina lavavajillas en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

10 Los procedimientos de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que en el transcurso del procedimiento de limpieza no se dosifica ningún agente desendurecedor de agua adicional y ningún abrillantador adicional en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

15 Los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención muestran sus propiedades abrillantadoras ventajosas en particular también en procedimientos de limpieza a baja temperatura. Los procedimientos de lavado de la vajilla preferentes usando agentes de acuerdo con la invención están caracterizados, por tanto, por que los procedimientos de lavado de la vajilla se realizan a una temperatura de baño por debajo de 60 °C, preferentemente por debajo de 50 °C.

20 La cantidad de lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención, usada en formas de realización preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención por ciclo de limpieza asciende a de 12 a 26 g, preferentemente de 14 a 24 g y en particular de 16 a 22 g.

25 Tal como se ha expuesto anteriormente se caracterizan los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención por excelentes propiedades abrillantadoras. Esto se aplica en particular en cuanto a la evitación de la formación de capa sobre las superficies de vidrio o plástico durante el lavado de la vajilla a máquina.

30 Un último objeto de la presente solicitud es, por tanto, el uso de un lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención para la reducción de la formación de capa sobre superficies de vidrio o superficies de plástico durante el lavado de la vajilla a máquina.

## REIVINDICACIONES

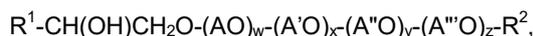
1. Lavavajillas a máquina libre de fosfato, que contiene ayudantes, agentes blanqueadores, así como además

- 5 a) copolímero A modificado de manera hidrófoba, que comprende monómeros ai) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados, monómeros aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados y monómeros aiii) 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, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y  $R^4$  representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático, con 6 a 22 átomos de carbono,
- 10 b) copolímero B no modificado de manera hidrófoba, que comprende monómeros bi) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados y monómeros bii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
- 15 c) tensioactivo C no iónico,
- d) del 5 % al 60 % en peso de citrato y ácido cítrico.

20 2. Lavavajillas a máquina libre de fosfato según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción en peso del copolímero A asciende a del 1 % al 12 % en peso, preferentemente a del 2 % al 10 % en peso y en particular a del 3 % al 8 % en peso.

3. Lavavajillas a máquina libre de fosfato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción en peso del copolímero B asciende a del 2 % al 16 % en peso, preferentemente del 4 % al 14 % en peso y en particular del 6 % al 12 % en peso.

25 4. Lavavajillas a máquina libre de fosfato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que este contiene un tensioactivo C no iónico de la fórmula general



30 en la que

- $R^1$  representa un resto alquilo o alquenilo C<sub>6-24</sub> de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado;
- $R^2$  representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- 35 - A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representan un resto del grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),
- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

40 5. Lavavajillas a máquina libre de fosfato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción en peso del tensioactivo C no iónico asciende a del 0,5 % al 8 % en peso, preferentemente a del 1 % al 7 % en peso y en particular a del 2 % al 6 % en peso.

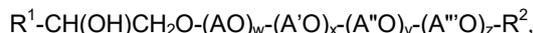
45 6. Lavavajillas a máquina libre de fosfato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que este contiene preferentemente del 10 % al 50 % en peso y en particular del 15 % al 40 % en peso de citrato y ácido cítrico.

7. Lavavajillas a máquina libre de fosfato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que este contiene del 1 % al 20 % en peso, preferentemente del 2 % al 15 % en peso y en particular del 4 % al 12 % en peso de percarbonato de sodio.

50 8. Lavavajillas a máquina libre de fosfato según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende

- a) del 2 % al 10 % en peso de copolímero A modificado de manera hidrófoba, que comprende
- 55 - monómeros ai) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados
- monómeros aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados
- monómeros aiii) 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, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y  $R^4$  representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático, con 6 a 22 átomos de carbono
- 60 b) del 4 % al 14 % en peso de copolímero B no modificado de manera hidrófoba, que comprende
- 65 - monómeros bi) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados
- monómeros bii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados

c) del 1 % al 7 % en peso de tensioactivo no iónico de la fórmula general



5 en la que

- R<sup>1</sup> representa un resto alquilo o alqueno C<sub>6-24</sub> de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado;
- R<sup>2</sup> representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- 10 - A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representan un resto del grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),
- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0,

- d) del 10 % al 50 % en peso de citrato y ácido cítrico
- 15 e) del 2 % al 15 % en peso de percarbonato de sodio.

9. Lavavajillas a máquina libre de fosfato según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende

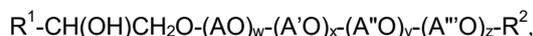
20 a) copolímero A modificado de manera hidrófoba, que comprende

- monómeros ai) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados
- monómeros aii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados
- monómeros aiii) de la fórmula general R<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)C=C(R<sup>3</sup>)-X-R<sup>4</sup>, en la que R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> independientemente entre sí representa -H, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R<sup>4</sup> representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático. con 6 a 22 átomos de carbono
- 25

30 b) copolímero B no modificado de manera hidrófoba, que comprende

- monómeros bi) del grupo de los ácidos sulfónicos mono- o poliinsaturados
- monómeros bii) del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados

35 c) tensioactivo no iónico de fórmula general



en la que

- 40 - R<sup>1</sup> representa un resto alquilo o alqueno C<sub>6-24</sub> de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien poliinsaturado;
- R<sup>2</sup> representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representan un resto del grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),
- 45 - w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0,

- d) citrato y/o ácido cítrico
- e) percarbonato de sodio
- f) catalizador de blanqueo y/o activador de blanqueo
- 50 g) fosfonato
- h) enzima.

55 10. Procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, usando lavavajillas a máquina según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que en el transcurso del procedimiento de limpieza no se dosifica ningún agente desendurecedor de agua adicional y ningún abrillantador adicional en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

60 12. Uso de un lavavajillas a máquina según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la reducción de la formación de capa sobre superficies de vidrio durante el lavado de la vajilla a máquina.

13. Uso de un lavavajillas a máquina según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la reducción de la formación de capa sobre superficies de plástico durante el lavado de la vajilla a máquina.