

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 989**

51 Int. Cl.:

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2011** **PCT/EP2011/057180**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011** **WO11147665**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2011** **E 11723306 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017** **EP 2576753**

54 Título: **Detergente para lavavajillas**

30 Prioridad:

27.05.2010 DE 102010029348

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

07.11.2017

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

EITING, THOMAS;

SENDOR-MÜLLER, DOROTA;

ZIPFEL, JOHANNES;

KESSLER, ARND;

BASTIGKEIT, THORSTEN;

NITSCH, CHRISTIAN y

MÜLLER, SVEN

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 2 640 989 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 lavavajillas

- 5 La presente invención se refiere a detergentes líquidos, en concreto a detergentes líquidos para lavavajillas, que contienen preparados de amilasa estabilizados con lactato cálcico.

10 El uso de enzimas para aumentar el rendimiento de lavado de los detergentes y productos de limpieza forma parte del estado técnico desde hace décadas. Sobre todo los enzimas hidrolíticos como las proteasas, amilasas o lipasas son ingredientes de numerosos detergentes para tejidos o lavavajillas gracias a inmediato efecto limpiador.

15 Las proteasas, en particular las serina-proteasas - entre las cuales también se cuentan las subtilasas, según la presente invención - sirven para degradar las manchas de tipo proteico en los objetos lavados. Entre las proteasas para detergentes y productos de limpieza destacan las subtilasas por sus ventajosas propiedades enzimáticas, como estabilidad o pH óptimo. De la clase enzimática de las amilasas se han generalizado sobre todo las α -amilasas. Las α -amilasas (E.C. 3.2.1.1) hidrolizan los enlaces α -1,4-glicosídicos internos del almidón y de los polímeros análogos al almidón.

20 La acción limpiadora, decisiva para el consumidor final, de los enzimas utilizados en los detergentes y productos de limpieza no depende solo de la estructura enzimática, sino también en gran medida de la manera de preparar dichos enzimas y de su estabilización frente a los factores ambientales.

25 Los enzimas de acción limpiadora y detergente se confeccionan en forma tanto sólida como líquida. Al grupo de los preparados enzimáticos sólidos pertenecen especialmente los granulados de enzimas que llevan varios ingredientes y se incorporan preferentemente a los detergentes y productos de limpieza sólidos. En cambio los detergentes y los productos de limpieza líquidos o en forma de gel suelen contener preparados enzimáticos líquidos que, al contrario que los granulados enzimáticos, están mucho menos protegidos frente a los factores externos.

30 Para aumentar la estabilidad de tales detergentes o productos de limpieza líquidos con contenido de enzimas se ha propuesto una serie de distintas medidas protectoras. Así por ejemplo, la solicitud de patente alemana DE 2 038 103 (Henkel) trata de la estabilización de detergentes enzimáticos para lavavajillas mediante sacáridos, mientras que en la patente europea EP 646 170 B1 (Procter & Gamble) se revela el uso de propilenglicol para la estabilización de los enzimas en los detergentes líquidos.

35 En el estado técnico se describen polioles, sobre todo glicerina y 1,2-propilenglicol, como inhibidores reversibles de las proteasas. En la solicitud de patente internacional WO 02/08398 A2 (Genencor), por ejemplo, se encuentra una correspondiente divulgación técnica.

40 En la patente americana US 4,318, 818 (Procter & Gamble) se describe la estabilización de enzimas en detergentes acuosos mediante formiato cálcico, acetato cálcico o propionato cálcico.

El uso de sales de ácido láctico para la estabilización de enzimas está descrito en la solicitud de patente americana US 2006/128588 (Dow Chemical).

45 En la patente US 3634266 se describen composiciones acuosas para detergentes líquidos que llevan tensioactivos, amilasa y lactato cálcico.

La patente JP 2006-315418 describe detergentes líquidos acuosos con tensioactivos, amilasas, ácidos orgánicos como el ácido láctico y sales de calcio.

50 La patente US3819528 revela composiciones acuosas con amilasa, sal de calcio y glicol.

La descripción de la patente US 3676374 se refiere a detergentes líquidos enzimáticos que, entre otros ingredientes, contienen sulfonatos de alquilo y tienen una actividad enzimática deseada tras el almacenamiento.

55 El bórax, los ácidos bóricos, los ácidos borónicos o sus sales o ésteres forman un segundo grupo de estabilizadores conocidos. Entre ellos cabe citar especialmente los derivados con grupos aromáticos, como por ejemplo los ácidos fenilborónicos sustituidos en posición orto, meta o para, en particular el ácido 4-formilfenil-borónico (4-FPBA) o las sales o ésteres de dichos compuestos. Estos últimos compuestos están descritos como estabilizadores de enzimas en la solicitud de patente internacional WO 96/41859 A1 (Novo Nordisk), por ejemplo. No obstante los ácidos bóricos y sus derivados, por ejemplo, tienen con frecuencia el inconveniente de formar productos secundarios no deseados con otros ingredientes de la composición, sobre todo de los detergentes o productos de limpieza, de manera que ya no cumplen su función limpiadora en los productos afectados o incluso quedan como suciedad en el objeto lavado.

65 Además los ácidos bóricos y los boratos se consideran perjudiciales desde el punto de vista medioambiental.

Los métodos de estabilización de enzimas encontrados hasta ahora y los descritos en el estado técnico no pueden aplicarse a cualquier formulación de detergente y su efecto estabilizante no siempre es suficiente, pues depende de la naturaleza química de los estabilizadores. Por tanto la presente solicitud de patente tenía por objeto proporcionar un estabilizante mejorado para enzimas y un detergente enzimático con una mayor estabilidad de los enzimas. Se encontró que los preparados líquidos acuosos de amilasa se podían estabilizar de manera sorprendente mediante la adición de lactato cálcico.

Un primer objeto de la presente solicitud de patente es un detergente líquido que contiene

- a) 20 hasta 70% en peso de agua
- b) al menos un preparado de amilasa
- c) al menos una fuente de iones Ca^{2+}
- d) ácido láctico o una sal del mismo

el cual se caracteriza por contener al menos un alditol, preferentemente sorbita, cuya proporción respecto al peso total de detergente es preferiblemente del 1,0 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 2,0 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 3,0 hasta el 6,0% en peso.

Otro objeto de la presente solicitud de patente es un detergente líquido que contiene

- a) 20 hasta 70% en peso de agua
- b) al menos un preparado de amilasa
- c) al menos una fuente de iones Ca^{2+}
- d) ácido láctico o una sal del mismo

el cual se caracteriza por contener al menos un tensioactivo no iónico elegido del grupo de los hidroxiéteres mixtos, siendo la proporción de tensioactivo no iónico respecto al peso total de detergente preferiblemente del 0,5 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 1,0 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 2,0 hasta el 6,0% en peso.

Las composiciones de los detergentes o productos de limpieza según la presente invención contienen un preparado de amilasa como primer componente esencial.

Como ejemplos de amilasas utilizables según la presente invención cabe mencionar las α -amilasas procedentes de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae*, así como los desarrollos perfeccionados de dichas amilasas para su empleo en detergentes y productos de limpieza. Con esta finalidad cabe destacar asimismo la α -amilasa procedente de *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) procedente de *B. agaradherens* (DSM 9948).

Los detergentes líquidos preferidos según la presente invención contienen respecto a su peso total entre 0,001 y 5,0% en peso, preferiblemente entre 0,01 y 4,0% en peso y sobre todo entre 0,05 y 3,0% en peso de preparados de amilasa. Se prefieren especialmente aquellos detergentes que contienen entre 0,075 y 2,0% en peso de preparados de amilasa respecto a su peso total.

Además de las amilasas, los detergentes líquidos de la presente invención pueden contener más enzima de acción limpiadora. La proporción de todos los preparados enzimáticos detergentes o limpiadores respecto al peso total del detergente está comprendida preferiblemente entre 1,0 y 15% en peso, con mayor preferencia entre 1,5 y 12% en peso, con especial preferencia entre 2,0 y 10% en peso y sobre todo entre 2,5 y 8% en peso.

Los enzimas utilizados con especial preferencia con esta finalidad son proteasas. Entre ellas se prefieren las de tipo subtilisina, por ejemplo las subtilisinas BPN' y Carlsberg, así como sus formas desarrolladas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina procedente de *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y los enzimas asignados a las subtilisinas, pero no en sentido estricto a las subtilisinas, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

Los detergentes líquidos preferidos según la presente invención contienen respecto a su peso total entre 0,002 y 7,0% en peso, preferiblemente entre 0,02 y 6,0% en peso y sobre todo entre 0,1 y 5,0% en peso de preparados de proteasa. Se prefieren especialmente aquellos detergentes que contienen entre 0,2 y 4,0% en peso de preparados de proteasa respecto a su peso total.

En general las amilasas y proteasas de acción detergente o limpiadora no se preparan en forma de proteína pura, sino más bien en forma de composiciones estabilizadas, almacenables y transportables. Entre estas composiciones preelaboradas cabe citar, por ejemplo, los preparados sólidos obtenidos por granulación, extrusión o liofilización, o, concretamente en el caso de los productos líquidos o en forma de gel, soluciones de enzimas, ventajosamente lo más concentradas posible, carentes de agua y/o mezcladas con estabilizantes u otras sustancias auxiliares.

Como alternativa los enzimas se pueden encapsular, tanto para la forma de presentación sólida como para la forma de presentación líquida, por ejemplo mediante secado por atomización o extrusión de la solución enzimática junto

con un polímero, preferiblemente natural, o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en que los enzimas están incluidos, como en un gel solidificado, o en las del tipo núcleo-corteza, con un núcleo enzimático recubierto con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a los agentes químicos. En las capas aplicadas puede haber otras sustancias activas, como por ejemplo estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, blanqueadores o colorantes. Estas cápsulas se producen por métodos ya conocidos, por ejemplo mediante granulación por vibración o rotación, o en procesos de lecho fluido. Gracias a la aplicación de polímeros filmógenos, por ejemplo, estos granulados llevan poco polvo y son estables al almacenamiento.

También se pueden preparar conjuntamente dos o más enzimas, de manera que un solo granulado muestre varias actividades enzimáticas.

Tal como se desprende de las descripciones anteriores, la proteína enzimática solo constituye una fracción de los preparados enzimáticos usuales. Los preparados de proteasa y amilasa utilizados preferiblemente según la presente invención contienen entre 0,1 y 40% en peso, preferiblemente entre 0,2 y 30% en peso, con especial preferencia entre 0,4 y 20% en peso y sobre todo entre 0,8 y 10% de la proteína enzimática.

Además, según la presente invención, se pueden utilizar lipasas o cutinasas, sobre todo por su actividad divisoria de los triglicéridos, pero también para generar perácidos in situ a partir de precursores adecuados. Entre ellos cabe citar por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originalmente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o desarrollarse posteriormente, sobre todo las resultantes del intercambio de aminoácidos D96L. Asimismo se pueden utilizar, por ejemplo, las cutinasas aisladas originalmente de *Fusarium solani* pisi y *Humicola insolens*. También se pueden emplear lipasas o cutinasas cuyos enzimas de partida hayan sido aislados originalmente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

Los productos de la presente invención pueden contener celulasas.

También se pueden emplear enzimas englobados bajo el término hemicelulasas. Entre ellas cabe citar por ejemplo mananasas, xantanliasas, pectinliasas (= pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululanastas y β -glucanasas.

Para aumentar el efecto blanqueador se pueden emplear según la presente invención óxidorreductasas, por ejemplo oxigenasas, catalasas, peroxidadas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidadas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Asimismo se añaden de manera ventajosa compuestos, preferiblemente orgánicos, con mayor preferencia aromáticos, que interactúan con los enzimas, con el fin de reforzar la actividad de dichas óxidorreductasas (potenciadores) o de garantizar el flujo de electrones entre los enzimas oxidantes y las manchas en caso de potenciales redox muy diferentes (mediadores).

Preferiblemente se usan varios enzimas y/o preparados enzimáticos, sobre todo preparados líquidos de proteasas y/o amilasas.

Un segundo componente esencial de los detergentes según la presente invención es la fuente de iones Ca^{2+} . Como fuentes de iones Ca se prefieren especialmente las sales orgánicas de calcio, que han resultado muy efectivas para la estabilización de los detergentes. El porcentaje en peso de las sales orgánicas de calcio respecto al peso total de los detergentes de la presente invención puede variar dentro de amplio márgenes, pero han resultado especialmente estables aquellos detergentes que contienen 0,01 hasta 5,0% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 3,0% en peso, con especial preferencia 0,05 hasta 2,0% en peso y sobre todo 0,01 hasta 1,0% en peso de iones Ca^{2+} procedentes de sales de calcio, respecto a su peso total.

Otro componente esencial de los detergentes según la presente invención es el ácido láctico o una sal del mismo. Las sales de ácido láctico preferidas son las de metales alcalinos y alcalinotérreos. El porcentaje en peso del ácido láctico o de la sal de ácido láctico respecto al peso total del detergente es preferiblemente del 0,05 hasta el 10% en peso, preferiblemente del 0,1 hasta el 8,0% en peso, con especial preferencia del 0,2 hasta el 5,0% en peso y sobre todo del 0,25 hasta el 2,5% en peso.

Se prefiere especialmente el uso conjunto de lactato cálcico como fuente de iones Ca^{2+} y ácido láctico. Por lo tanto se prefieren especialmente según la presente invención los detergentes líquidos caracterizados por contener lactato cálcico en una proporción preferente del 0,05 hasta el 10% en peso, preferiblemente del 0,1 hasta el 8,0% en peso, con especial preferencia del 0,2 hasta el 5,0% en peso y sobre todo del 0,25 hasta el 2,5% en peso respecto al peso total del detergente.

Un objeto preferido de la presente solicitud de patente es un detergente líquido que contiene

- a) 20 hasta 70% en peso de agua
- b) al menos un preparado de amilasa
- c) lactato cálcico

el cual se caracteriza por contener al menos un alditol, preferiblemente sorbita, en una proporción preferente del 1,0 hasta el 10% en peso, preferiblemente del 2,0 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 3,0 hasta el 6,0% en peso respecto al peso total del detergente.

- 5 En las tablas siguientes se puede ver la composición de algunos otros detergentes preferidos según la presente invención (datos expresados en % en peso).

Tabla 1

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Fuente de iones Ca	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Ácido láctico (sal)	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

10

Tabla 2

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

- 15 Los detergentes según la presente invención contienen un disolvente orgánico como un componente preferido para la estabilidad de los preparados enzimáticos. Los disolventes orgánicos preferidos proceden del grupo formado por alcoholes mono o polivalentes, alcanolaminas o glicoléteres. Los disolventes se eligen preferiblemente entre etanol, n- o i-propanol, butanol, glicol, propano- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicolmetiléter, dietilenglicoléter, propilenglicolmetil-, -etil- o -propiléter, dipropilenglicolmetil-, o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butiléter, así como mezclas de estos disolventes. La proporción de estos disolventes orgánicos respecto al peso total de los detergentes de la presente invención es preferiblemente del 0,1 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 0,2 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 0,5 hasta el 5,0% en peso.

- 25 Un disolvente orgánico especialmente preferido y efectivo para la estabilización de los detergentes es la glicerina, así como el 1,2 propilenglicol.

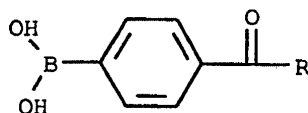
- 30 Según la presente invención se prefieren detergentes líquidos que contengan al menos un poliol, preferiblemente del grupo formado por glicerina y 1,2 propilenglicol, siendo la proporción del poliol respecto al peso total del detergente preferiblemente del 0,1 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 0,2 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 0,5 hasta el 5,0% en peso.

- 35 Un segundo componente de los detergentes según la presente invención es un azúcar alcohol (alditol). El grupo de los alditos comprende polioles acíclicos de fórmula $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{CH}_2\text{OH}$. Al grupo de los alditos pertenecen por ejemplo la manita (manitol), el isomalt, el lactitol, la sorbita (sorbitol) y el xilitol, el treitol, la eritrita y el arabitól. La sorbita ha resultado ser especialmente ventajosa para la estabilidad de los enzimas. La proporción de azúcar alcohol sobre el peso total del detergente para lavavajillas es preferiblemente del 1,0 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 0,2 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 3,0 hasta el 6,0% en peso.

- 40 Según la presente invención se prefieren los detergentes líquidos que contienen al menos un alditol, preferiblemente sorbita, siendo la proporción del alditol respecto al peso total del detergente preferiblemente del 1,0 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 0,2 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 3,0 hasta el 6,0% en peso.

- 45 Un tercer componente preferido de los detergentes según la presente invención es el ácido bórico o un derivado del mismo. Además del ácido bórico se usan con especial preferencia los ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre ellos, ante todo, los derivados con grupos aromáticos, por ejemplo los ácidos fenilborónicos sustituidos en orto, meta y para, en particular el ácido 4-formilfenilborónico (4-FPBA), o las sales o ésteres de dichos compuestos. El ácido 4-formilfenilborónico es un derivado de ácido bórico especialmente preferido y efectivo para la estabilización de los detergentes y productos de limpieza. Por lo tanto los detergentes preferidos de la presente invención se caracterizan por llevar un derivado de ácido fenilborónico que tiene la siguiente fórmula estructural

50



en la cual R representa hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alquilo C₁-C₆ sustituido, un grupo alquenilo C₁-C₆ o un grupo alquenilo C₁-C₆ sustituido, siendo el ácido 4-formilfenilborónico especialmente preferido y la proporción del derivado de ácido fenilborónico preferiblemente del 0,001 hasta el 2% en peso, con mayor preferencia del 0,01 hasta el 1,5% en peso y sobre todo del 0,1 hasta el 1% en peso respecto al peso total de detergente.

Además de los ingredientes anteriormente descritos, los detergentes líquidos pueden contener otras sustancias de acción limpiadora o detergente, prefiriéndose sustancias del grupo de los tensioactivos, coadyuvantes, polímeros, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de corrosión, sustancias aromatizantes y vehículos de perfume. A continuación se describen con mayor detalle estos ingredientes preferidos.

La composición de algunos otros detergentes preferidos según la presente invención se puede tomar de las tablas siguientes (datos expresados en % en peso).

Tabla 3

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Fuente de iones Ca	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Ácido láctico (sal)	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Sorbita	1,0 hasta 10	2,0 hasta 8,0	2,0 hasta 8,0	3,0 hasta 6,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 4

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Fuente de iones Ca	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Ácido láctico (sal)	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 5

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Sorbita	1,0 hasta 10	2,0 hasta 8,0	2,0 hasta 8,0	3,0 hasta 6,0
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Un componente preferido de los detergentes según la presente invención son los tensioactivos no iónicos, entre los cuales se prefieren los de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, donde

- R^1 representa un radical alquilo o alquenilo C₆₋₂₄ lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;
- R^2 representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado de 2 hasta 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' representan, independientemente uno de otro, un radical del grupo constituido por -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃);
- w, x, y, z representan valores entre 0,5 y 120, de modo que x, y y/o z también pueden ser 0.

Con la adición de los tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$ antes mencionados, designados también en lo sucesivo como "hidroxiéteres mixtos", se puede mejorar claramente de manera sorprendente el efecto detergente de los preparados enzimáticos según la presente invención, tanto en comparación con sistemas exentos de tensioactivos como en comparación con sistemas que contienen tensioactivos no iónicos alternativos, por ejemplo del grupo de los alcoholes grasos polialcoxilados.

Mediante el uso de estos tensioactivos no iónicos con uno o más grupos hidroxilo libres en uno o en ambos radicales alquilo terminales se puede mejorar notablemente la estabilidad de los enzimas contenidos en las composiciones de detergentes o productos de limpieza según la presente invención.

Se prefieren particularmente los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con los grupos terminales bloqueados, que, de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, además de un radical R^1 representativo de radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos de 2 hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente de 4 hasta 22 átomos de carbono, poseen un radical hidrocarbonado R^2 lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático de 1 hasta 30 átomos de carbono, y en la cual x representa valores entre 1 y 90, preferiblemente entre 30 y 80 y sobre todo entre 30 y 60.

Se prefieren especialmente los tensioactivos de la fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, donde R^1 representa un radical hidrocarbonado alifático lineal o ramificado de 4 hasta 18 átomos de carbono o mezclas de ellos, R^2 designa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado de 2 hasta 26 átomos de carbono o mezclas de ellos y x representa valores entre 0,5 y 1,5 e y un valor mínimo de 15.

A este grupo de tensioactivos no iónicos pertenecen por ejemplo los de alcohol graso $C_{2-26}-(PO)_1-(EO)_{15-40}$ -2-hidroxi-alquiléteres y también especialmente los de alcohol graso $C_{8-10}-(PO)_1-(EO)_{22-2}$ -hidroxidecileteres.

Además se prefieren especialmente aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con los grupos terminales bloqueados, según la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la cual R^1 y R^2 representan de modo independiente entre sí un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado de 2 hasta 26 átomos de carbono, R^3 se elige, independientemente uno de otro, entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, pero representa preferentemente $-CH_3$, y x e y representan independientemente uno de otro valores entre 1 y 32, y sobre todo se prefieren los tensioactivos con $R^3 = -CH_3$ y valores de 15 hasta 32 para x y entre 0,5 y 1,5 para y.

También se pueden usar preferiblemente otros tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con los grupos terminales bloqueados, según la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jR^2$, en la cual R^1 y R^2 representan radicales hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados de 1 hasta 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un radical metilo-, etilo-, n-propilo-, isopropilo-, n-butilo-, 2-butilo- o 2-metil-2-butilo-, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 5. Si el valor $x \geq 2$, en la anterior fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jR^2$ cada radical R^3 puede ser diferente. R^1 y R^2 son con preferencia radicales hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados de 6 hasta 22 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente los radicales con 8 hasta 18 átomos de C. Para el radical R^3 se prefiere especialmente H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferidos para x están comprendidos en el intervalo de 1 hasta 20, sobre todo de 6 hasta 15.

Tal como se ha descrito anteriormente, en la fórmula precedente cada R^3 puede ser diferente en caso de que $x \geq 2$. De este modo puede variar la unidad de óxido de alquileo que figura entre corchetes. Por ejemplo, cuando x es 3, el radical R^3 se puede elegir para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$) que pueden ir en cualquier orden de sucesión, por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). Aquí el valor 3 para x se ha escogido como ejemplo y en cualquier caso puede ser mayor, de modo que la amplitud de variación aumenta al subir los valores de x, incluyendo por tanto un alto número de grupos (EO) combinado con un bajo número de grupos (PO) o viceversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) especialmente preferidos, con los grupos terminales bloqueados de acuerdo con la fórmula anterior, presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$ y por consiguiente esta fórmula anterior queda simplificada como $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En ella R^1 , R^2 y R^3 son como se han definido arriba y x significa números de 1 hasta 30, preferiblemente de 1 hasta 20 y sobre todo de 6 hasta 18. Se prefieren especialmente los tensioactivos cuyos radicales R^1 y R^2 tienen 9 hasta 14 átomos de C, R^3 representa H y x toma valores de 6 hasta 15.

Por último han resultado especialmente efectivos los tensioactivos no iónicos correspondientes a la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la cual

- R^1 representa un radical alquilo o alquenoilo C_{6-24} lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;
- R^2 representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado de 2 hasta 26 átomos de carbono;
- A representa un radical del grupo formado por $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, y
- w representa valores entre 1 y 120, preferiblemente de 10 hasta 80, sobre todo de 20 hasta 40.

A este grupo de tensioactivos no iónicos pertenecen por ejemplo los de alcohol graso $C_{4-22}-(EO)_{10-80}$ -2-hidroxi-alquiléteres y también especialmente los de alcohol graso $C_{8-12}-(EO)_{22-2}$ -hidroxidecileteres y de alcohol graso $C_{4-22}-(EO)_{40-80}$ -2-hidroxi-alquiléteres.

Por tanto otro objeto de la presente invención son los detergentes líquidos que contienen

- a) 20 hasta 70% en peso de agua

- b) al menos un preparado de amilasa
- c) al menos una fuente de iones Ca^{2+}
- d) ácido láctico o una sal del mismo

5 los cuales se caracterizan por contener al menos un tensioactivo no iónico elegido del grupo de los hidroxiéteres mixtos, siendo la proporción de tensioactivo no iónico respecto al peso total de detergente preferiblemente del 0,5 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 1,0 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 2,0 hasta el 6,0% en peso.

10 Los detergentes para lavavajillas preferidos según la presente invención pueden llevar otros tensioactivos además de los tensioactivos no iónicos arriba descritos, sobre todo tensioactivos anfóteros. Sin embargo la proporción de tensioactivos aniónicos respecto al peso total de los detergentes es preferiblemente limitada. Así, los detergentes líquidos preferidos se caracterizan por contener menos del 5,0% en peso, preferiblemente menos del 3,0% en peso, con especial preferencia menos del 1,0% en peso respecto a su peso total y sobre todo ningún tensioactivo aniónico.

15 En particular se prescinde del uso de tensioactivos aniónicos para evitar una formación excesiva de espuma.

Tabla 6

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Fuente de iones Ca	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Ácido láctico (sal)	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Hidroxiéter mixto	0,5 hasta 10	1,0 hasta 8,0	1,0 hasta 8,0	2,0 hasta 6,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

20

Tabla 7

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Fuente de iones Ca	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Ácido láctico (sal)	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Hidroxiéter mixto	0,5 hasta 10	1,0 hasta 8,0	1,0 hasta 8,0	2,0 hasta 6,0
Tensioactivo aniónico	< 5,0	< 3,0	< 1,0	< 1,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 8

25

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Hidroxiéter mixto	0,5 hasta 10	1,0 hasta 8,0	1,0 hasta 8,0	2,0 hasta 6,0
Tensioactivo aniónico	< 5,0	< 3,0	< 1,0	< 1,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 9

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Sorbita	1,0 hasta 10	2,0 hasta 8,0	2,0 hasta 8,0	3,0 hasta 6,0
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Hidroxiéter mixto	0,5 hasta 10	1,0 hasta 8,0	1,0 hasta 8,0	2,0 hasta 6,0
Tensioactivo aniónico	< 5,0	< 3,0	< 1,0	< 1,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

30 Otro componente preferido de los detergentes de la presente invención son los complejantes. Como complejantes especialmente preferidos cabe nombrar los fosfonatos. Además del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico los fosfonatos complejantes incluyen una serie de compuestos distintos, como por ejemplo el ácido dietilentriaminopentametileno-

fosfónico (DTPMP). En esta solicitud de patente se prefieren, sobre todo, los hidroxialcan- o aminoalcanfosfonatos. Entre los hidroxialcanfosfonatos tiene una importancia especial como potenciador el 1-hidroxietan-1,1-difosfonato (HEDP). Se emplea preferentemente como sal sódica, de manera que la sal disódica tiene reacción neutra y la sal tetrasódica alcalina (pH 9). Como aminoalcanfosfonatos entran en consideración preferentemente el etilendiamino-tetrametilfosfonato (EDTMP), el dietilentriaminopentametilfosfonato (DTPMP), así como sus homólogos superiores.

Preferiblemente se emplean en forma de sales sódicas de reacción neutra, p.ej. como sal hexasódica del EDTMP o como sal hepta- y octasódica del DTPMP. De la clase de los fosfonatos se usa preferentemente como coadyuvante el HEDP. Además los aminoalcanfosfonatos tienen un marcado poder de captación de los metales pesados. Por lo tanto, sobre todo si los detergentes también contienen blanqueador, puede ser preferible usar aminoalcanfosfonatos, especialmente DTPMP, o mezclas de dichos fosfonatos.

Una composición de detergentes o productos de limpieza preferida en el marco de la presente solicitud de patente contiene uno o más fosfonatos del grupo formado por

- a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o sus sales;
- b) ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico (EDTMP) y/o sus sales;
- c) ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico (DTPMP) y/o sus sales;
- d) ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sus sales;
- e) ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o sus sales;
- f) ácido hexametilendiaminotetrametilenfosfónico (HDTMP) y/o sus sales;
- g) ácido nitrilotrimetilenfosfónico (NTMP) y/o sus sales.

Se prefieren especialmente las composiciones de detergentes o productos de limpieza A que llevan como fosfonatos ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico (DTPMP).

Naturalmente los detergentes según la presente invención pueden contener dos o más fosfonatos distintos.

Los detergentes preferidos según la presente invención se caracterizan por llevar al menos un complejante del grupo de los fosfonatos, preferentemente 1-hidroxietan-1,1-difosfonato, siendo la proporción del fosfonato respecto al peso total del detergente preferiblemente del 0,1 al 8,0% en peso, con mayor preferencia del 0,2 al 5,0% en peso y sobre todo del 0,5 al 3,0% en peso.

Tabla 10

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Fuente de iones Ca	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Ácido láctico (sal)	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Fosfonato	0,1 hasta 8,0	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,5 hasta 3,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 11

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Fosfonato	0,1 hasta 8,0	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,5 hasta 3,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 12

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Sorbita	1,0 hasta 10	2,0 hasta 8,0	2,0 hasta 8,0	3,0 hasta 6,0
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Fosfonato	0,1 hasta 8,0	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,5 hasta 3,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 13

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Sorbita	1,0 hasta 10	2,0 hasta 8,0	2,0 hasta 8,0	3,0 hasta 6,0
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Fosfonato	0,1 hasta 8,0	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,5 hasta 3,0
Hidroxiéter mixto	0,5 hasta 10	1,0 hasta 8,0	1,0 hasta 8,0	2,0 hasta 6,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

5 Los detergentes de la presente invención llevan además preferiblemente un coadyuvante. Entre los coadyuvantes cabe destacar especialmente los silicatos, los carbonatos, los potenciadores orgánicos y – ahí donde no haya ningún prejuicio ecológico contra su uso – también los fosfatos.

10 Entre la variedad de fosfatos disponibles en el comercio, los de metal alcalino, con especial preferencia el trifosfato pentasódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato sódico) o el trifosfato pentapotásico, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato potásico) son los de mayor importancia para los productos de la presente invención.

15 Cuando en el marco de la presente solicitud de patente se emplean fosfatos como sustancias de acción limpiadora en los detergentes líquidos, los productos preferidos contienen este o estos fosfatos, preferentemente el trifosfato pentapotásico, siendo la proporción del fosfato respecto al peso total del detergente preferiblemente del 5,0 al 40% en peso, con mayor preferencia del 10 al 30% en peso y sobre todo del 12 al 25% en peso.

20 Como potenciadores orgánicos cabe señalar especialmente los policarboxilatos / poli(ácidos carboxílicos), el ácido aspártico, los poliacetales, las dextrinas y otros, así como los fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

25 Como coadyuvantes orgánicos se pueden emplear por ejemplo los ácidos policarboxílicos en forma de ácido libre y/o de sus sales de sodio, entendiendo como tales aquellos que llevan más de un grupo funcional ácido. Estos son, por ejemplo, los ácidos cítrico, adípico, succínico, glutárico, málico, tartárico, maleico, fumárico, los ácidos sacáricos, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que su empleo no sea objetable por motivos ecológicos, así como mezclas de ellos. Los ácidos libres, además de su efecto reforzante, tienen el comportamiento típico de un componente ácido y por lo tanto también sirven para ajustar el pH de los detergentes o productos de limpieza a valores bajos y moderados. A este respecto cabe señalar los ácidos cítrico, succínico, glutárico, adípico, glucónico y cualquier mezcla de ellos.

30 Como coadyuvante se usa con especial preferencia el ácido cítrico o sales del mismo.

Otra sustancia coadyuvante especialmente preferida es el ácido metilglucindiacético (MGDA).

35 Como coadyuvantes también son adecuados otros policarboxilatos poliméricos, como por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido poliácrico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellos cuya masa molecular relativa es de 500 hasta 70000 g/mol.

40 Según esta descripción, las masas molares indicadas para los policarboxilatos poliméricos se refieren a las masas molares medias ponderales M_w de la respectiva forma ácida determinadas principalmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), con el uso de un detector UV. La medición se llevó a cabo contra un patrón externo de ácido poliácrico que proporciona unos valores realistas del peso molecular, gracias a su similitud estructural con los polímeros analizados. Estos datos difieren claramente de los valores del peso molecular obtenidos al usar patrones de poli(ácido estirenosulfónico). Las masas molares medidas contra patrones de poli(ácido estirenosulfónico) son en general mayores que las masas molares indicadas en esta descripción.

45 Son polímeros especialmente adecuados los poliácridatos cuya masa molecular está comprendida preferiblemente entre 2000 y 20000 g/mol. A su vez, dentro de este grupo, se prefieren por su mayor solubilidad los poliácridatos de cadena corta cuyas masas molares están comprendidas entre 2000 y 10000 g/mol, preferiblemente entre 3000 y 5000 g/mol.

50 También son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, sobre todo los de ácido acrílico con ácido metacrílico y los de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado especialmente adecuados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico que contienen 50 hasta 90% en peso de ácido acrílico y 50 hasta 10% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa respecto a los ácidos libres es en general de 2000 hasta 70000 g/mol, preferiblemente de 20000 hasta 50000 g/mol y sobre todo de 30000 hasta 40000 g/mol.

Los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferiblemente el etilendiaminodisuccinato, también son otros coadyuvantes apropiados. De ellos se usa el etilendiamino-N,N'-disuccinato (EDDS), sobre todo en forma de sus sales de sodio o magnesio. En este contexto también se prefiere el glicerindisuccinato y el glicerintrisuccinato.

Para mejorar el rendimiento de limpieza y/o para ajustar su viscosidad, los detergentes líquidos preferidos contienen al menos un polímero modificado hidrófobamente, preferiblemente un polímero modificado hidrófobamente que lleve grupos de ácido carboxílico, siendo la proporción de polímero modificado hidrófobamente respecto al peso total del detergente preferiblemente del 0,1 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 0,2 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 0,4 hasta el 6,0% en peso.

Completando la lista de coadyuvantes anteriormente descritos, el detergente puede contener polímeros de acción limpiadora. La proporción de polímeros de acción limpiadora referida al peso total de los detergentes para máquinas según la presente invención es preferiblemente del 0,1 hasta el 20% en peso, con mayor preferencia del 1,0 hasta el 15% en peso y sobre todo del 2,0 hasta el 12% en peso.

Como polímeros de acción limpiadora se usan preferiblemente aquellos que llevan grupos de ácido sulfónico, sobre todo del grupo de los polisulfonatos copoliméricos. Además de monómero(s) con grupos de ácido sulfónico, estos polisulfonatos copoliméricos contienen al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

Como ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) se emplea(n) con especial preferencia ácidos carboxílicos de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la cual R^1 hasta R^3 representan independientemente entre sí -H, -CH₃, un radical alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno lineal o ramificado, mono o poliinsaturado de 2 hasta 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alqueno como los definidos antes, sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH, o bien -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 hasta 12 átomos de carbono.

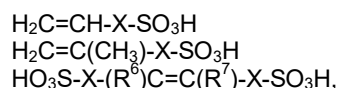
Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido α-cloroacrílico, el ácido α-cianoacrílico, el ácido crotónico, el ácido α-fenilacrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido metilmalónico, el ácido sórbico, el ácido cinámico o mezclas de los mismos. Naturalmente también se pueden usar los ácidos dicarboxílicos insaturados.

En el caso de los monómeros con grupos de ácido sulfónico se trata preferentemente de los de la fórmula



en la cual R⁵ hasta R⁷ representan independientemente uno de otro -H, -CH₃, un radical alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno lineal o ramificado, mono o poliinsaturado de 2 hasta 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH, o bien -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 hasta 12 átomos de carbono, y X representa un grupo distanciador opcional elegido entre -(CH₂)_n- siendo n = 0 hasta 4, -COO-(CH₂)_k- siendo k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NHCH(CH₂CH₃)-

Entre estos monómeros se prefieren los de las fórmulas



en las cuales R⁶ y R⁷ se eligen independientemente uno de otro entre H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y X representa un grupo distanciador opcional elegido entre -(CH₂)_n- siendo n = 0 hasta 4, -COO-(CH₂)_k- siendo k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NHCH(CH₂CH₃)-

Aquí los monómeros preferidos con grupos de ácido sulfónico son el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido metaliloxibencenosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)-propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 3-sulfopropilo, la sulfometacrilamida, la sulfometilmetacrilamida, así como las mezclas de dichos ácidos o de sus sales solubles en agua.

Los grupos de ácido sulfónico contenidos en los polímeros pueden estar total o parcialmente neutralizados. Según la presente invención se prefiere el uso de copolímeros que contengan grupos de ácido sulfónico parcial o totalmente neutralizados.

La masa molar de los copolímeros sulfonados empleados preferiblemente en la presente invención se puede variar con el fin de adaptar las propiedades de los polímeros al uso previsto. Los detergentes preferidos para lavavajillas se caracterizan porque las masas molares de los copolímeros están comprendidas entre 2000 y 200.000 g/mol⁻¹, con preferencia entre 4000 y 25.000 g/mol⁻¹ y sobre todo entre 5000 y 15.000 g/mol⁻¹.

En otra forma de ejecución preferida, los copolímeros, además de monómeros con grupos de ácido carboxílico y de monómeros con grupos de ácido sulfónico, contienen al menos un monómero no iónico y preferiblemente hidrófobo. El uso de estos polímeros modificados hidrófobamente permitió mejorar especialmente el poder abrillantador de los detergentes para lavavajillas según la presente invención.

En la presente invención se prefieren los detergentes que contienen

- i) monómero(s) con grupos de ácido carboxílico,
- ii) monómero(s) con grupos de ácido sulfónico,
- iii) monómero(s) no iónico(s).

El empleo de estos terpolímeros permitió mejorar el poder abrillantador de los detergentes para lavavajillas según la presente invención, respecto a detergentes de lavavajillas comparables que contienen los polímeros sulfonados sin la adición de monómeros no iónicos.

Como monómeros no iónicos se usan preferiblemente monómeros de la fórmula general $R^1R^2C=C(R^3)-X-R^4$, en que R^1 hasta R^3 representan independientemente uno de otro -H, -CH₃ o -C₂H₅, X indica un grupo distanciador opcional elegido entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 representa un radical alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 hasta 22 átomos de carbono o un radical insaturado, con preferencia aromático, de 6 hasta 22 átomos de carbono.

Como monómeros no iónicos especialmente preferidos cabe mencionar: 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-dimetilhexeno-1, etilciclohexino, 1-octeno, α -olefinas de 10 o más átomos de carbono, como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefina C22, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencil-estireno, 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.

La proporción de copolímeros con grupos de ácido sulfónico respecto al peso total de los detergentes de la presente invención es preferiblemente del 0,1 hasta el 15% en peso, con mayor preferencia del 1,0 hasta el 12% peso y sobre todo del 2,0 hasta el 10% en peso.

Tabla 14

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Sorbita	1,0 hasta 10	2,0 hasta 8,0	2,0 hasta 8,0	3,0 hasta 6,0
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Tripolifosfato potásico	5,0 hasta 40	10 hasta 30	12 hasta 25	12 hasta 25
Fosfonato	0,1 hasta 8,0	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,5 hasta 3,0
Hidroxiéter mixto	0,5 hasta 10	1,0 hasta 8,0	1,0 hasta 8,0	2,0 hasta 6,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 15

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Sorbita	1,0 hasta 10	2,0 hasta 8,0	2,0 hasta 8,0	3,0 hasta 6,0
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Copolímero con grupos de ácido sulfónico	0,1 hasta 15	1,0 hasta 12	2,0 hasta 10	2,0 hasta 10
Fosfonato	0,1 hasta 8,0	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,5 hasta 3,0
Hidroxiéter mixto	0,5 hasta 10	1,0 hasta 8,0	1,0 hasta 8,0	2,0 hasta 6,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Tabla 16

	Receta 1	Receta 2	Receta 3	Receta 4
Preparado de amilasa	0,001 hasta 5,0	0,01 hasta 4,0	0,05 hasta 3,0	0,075 hasta 2,0
Lactato cálcico	0,05 hasta 10	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,25 hasta 2,5
Sorbita	1,0 hasta 10	2,0 hasta 8,0	2,0 hasta 8,0	3,0 hasta 6,0
Ácido 4-formilfenilborónico	0,001 hasta 2,0	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,5	0,01 hasta 1,0
Tripolifosfato potásico	5,0 hasta 40	10 hasta 30	12 hasta 25	12 hasta 25
Copolímero con grupos de ácido sulfónico	0,1 hasta 15	1,0 hasta 12	2,0 hasta 10	2,0 hasta 10
Fosfonato	0,1 hasta 8,0	0,1 hasta 8,0	0,2 hasta 5,0	0,5 hasta 3,0
Hidroxiéter mixto	0,5 hasta 10	1,0 hasta 8,0	1,0 hasta 8,0	2,0 hasta 6,0
Agua	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70	20 hasta 70
Varios	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Otro objeto de la presente solicitud de patente es un método para lavar a máquina la vajilla, utilizando un detergente de lavavajillas según la presente invención.

El detergente de la presente invención se puede dosificar al líquido de lavado, por ejemplo, a través de la cámara dosificadora en la puerta o de un depósito de dosificación adicional en el interior de la máquina lavavajillas. Como alternativa el detergente también se puede añadir directamente a la vajilla sucia o a una de las paredes interiores del lavavajillas, por ejemplo sobre el lado interior de la puerta.

El proceso de la presente invención tiene lugar en el interior de una máquina lavavajillas habitual del comercio. Por regla general el usuario puede escoger y fijar el programa de lavado en un lavavajillas. El programa de lavado del lavavajillas empleado en el método de la presente invención incluye al menos una etapa previa de enjuague y una etapa de lavado. En la presente invención se prefieren aquellos programas de lavado que comprenden otras etapas de lavado o enjuague, por ejemplo una etapa de abrillantado.

El proceso de la presente invención forma parte con especial preferencia de un programa de lavado que comprende una etapa previa de enjuague, una etapa de lavado y una etapa de abrillantado. Los programas de lavado de las máquinas lavavajillas automáticas pueden diferir en cuanto a su duración, al consumo de agua y a la temperatura del líquido de lavado. El método de la presente invención se aplica preferiblemente en combinación con aquellos programas de lavado en que el líquido de lavado se calienta durante la etapa de lavado.

Según una forma de ejecución preferida del método de la presente invención, la etapa de lavado durante la cual el detergente de la presente invención se dosifica en el interior de la máquina lavavajillas se caracteriza porque en el curso del lavado la temperatura del líquido de lavado aumenta a valores superiores a los 30°C, preferiblemente por encima de los 40°C y sobre todo de los 50°C.

Haciendo los cambios necesarios, las formas de ejecución preferidas del método de la presente invención para lavar vajillas a máquina con detergente se desprenden de la descripción previa de las formas de ejecución preferidas del detergente según la presente invención, a las cuales se remite para evitar repeticiones en este punto.

Ejemplos

Se prepararon las dos recetas siguientes de detergente V1 y E1:

	V1 [% en peso]	E1 [% en peso]
Tripolifosfato potásico	18,8	8,8
Carbonato sódico	5,0	5,0
Sorbita	7,2	7,2
Policarboxilato ¹⁾	2,5	0,4
Policarboxilato ²⁾	7,5	7,5
KOH	2,4	0,7
Hidroxiéter mixto	2,0	2,0
1,2 Propilenglicol	0,9	0,9
Preparado de amilasa	0,75	0,75
Preparado de proteasa	0,9	0,9
Fosfonato	2,5	0,8
Lactato cálcico	--	0,5
Varios (colorante, perfume, agua, etc.)	hasta 100	hasta 100
¹⁾ Policarboxilato modificado hidrófobamente		
²⁾ Polisulfonato modificado hidrófobamente		

ES 2 640 989 T3

El rendimiento de lavado para ambos detergentes V1 y E1 se determinó según el método IKW (Miele G 698 SC, 50°C Normal, 21° gH).

- 5 El rendimiento de lavado se determina para manchas de té, leche, carne picada, yema de huevo, copos de avena y almidón, tanto recientes como al cabo de cuatro semanas (10 = limpieza total; 0 = ninguna limpieza):

	V1	E1	V1	E1
	Reciente		A las 4 semanas	
Té	3,7	3,6	3,2	3,2
Leche	4,4	4,6	3,9	4,8
Carne picada	7,6	7,8	7,2	7,2
Yema de huevo	10,0	10,0	10,0	10,0
Copos de avena	7,7	8,0	0,2	7,2
Almidón	9,1	9,5	0,0	7,9

- 10 Como se desprende de estos datos experimentales, el detergente estabilizado mediante la adición de lactato cálcico muestra unos resultados de limpieza mucho mejores que los del detergente libre de lactato cálcico, sobre todo de las manchas relevantes para la amilasa, tras el almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1. Detergente líquido que contiene

- 5 a) 20 hasta 70% en peso de agua
 b) al menos un preparado de amilasa
 c) al menos una fuente de iones Ca^{2+}
 d) ácido láctico o una sal del mismo

10 caracterizado porque contiene al menos un alditol, preferentemente sorbita, cuya proporción respecto al peso total de detergente es preferiblemente del 1,0 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 2,0 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 3,0 hasta el 6,0% en peso.

2. Detergente líquido que contiene

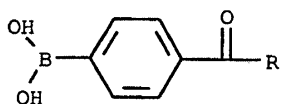
- 15 a) 20 hasta 70% en peso de agua
 b) al menos un preparado de amilasa
 c) al menos una fuente de iones Ca^{2+}
 d) ácido láctico o una sal del mismo

20 caracterizado porque contiene al menos un tensioactivo no iónico elegido del grupo de los hidroxiéteres mixtos, siendo la proporción de tensioactivo no iónico respecto al peso total de detergente preferiblemente del 0,5 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 1,0 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 2,0 hasta el 6,0% en peso.

25 3. Detergente líquido según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la proporción de la proteína activa del preparado de amilasa respecto al peso total de detergente está comprendida entre el 0,001 y el 5,0% en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 4,0% en peso, con mayor preferencia entre el 0,05 y el 3,0% en peso, y sobre todo entre el 0,075 y el 2,0% en peso.

30 4. Detergente líquido según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene lactato cálcico, cuya proporción respecto al peso total de detergente es preferiblemente del 0,05 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 0,1 hasta el 8,0% en peso, con especial preferencia del 0,2 hasta el 5,0% en peso, y sobre todo del 0,25 hasta el 2,5% en peso.

35 5. Detergente líquido según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque lleva un derivado de ácido fenilborónico que tiene la siguiente fórmula estructural



40 en la cual R representa hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido, un grupo alqueno $\text{C}_1\text{-C}_6$ o un grupo alqueno $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido, siendo el ácido 4-formilfenilborónico especialmente preferido y la proporción del derivado de ácido fenilborónico preferiblemente del 0,001 hasta el 2% en peso, con mayor preferencia del 0,01 hasta el 1,5% en peso y sobre todo del 0,1 hasta el 1% en peso respecto al peso total de detergente.

45 6. Detergente líquido según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene al menos un complejante del grupo de los fosfonatos, preferentemente 1-hidroxietan-1,1-difosfonato, siendo la proporción del fosfonato respecto al peso total del detergente preferiblemente del 0,1 al 8,0% en peso, con mayor preferencia del 0,2 al 5,0% en peso y sobre todo del 0,5 al 3,0% en peso.

50 7. Detergente líquido según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene al menos un coadyuvante del grupo de los fosfatos, preferentemente trifosfato pentapotásico, siendo la proporción del fosfato respecto al peso total del detergente preferiblemente del 5,0 al 40% en peso, con mayor preferencia del 10 al 30% en peso y sobre todo del 12 al 25% en peso.

55 8. Detergente líquido según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene al menos un polímero modificado hidrófobamente, preferiblemente un polímero modificado hidrófobamente que lleva grupos de ácido carboxílico, siendo la proporción de polímero modificado hidrófobamente respecto al peso total del detergente preferiblemente del 0,1 hasta el 10% en peso, con mayor preferencia del 0,2 hasta el 8,0% en peso y sobre todo del 0,4 hasta el 6,0% en peso.

60 9. Método para lavar vajillas a máquina con un detergente para lavavajillas según una de las reivindicaciones precedentes.