

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 015**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2013 PCT/EP2013/058178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14023444**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2013 E 13718562 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2882836**

54 Título: **Lavavajillas a máquina que contiene polisacáridos modificados de manera hidrófoba**

30 Prioridad:

07.08.2012 DE 102012213949

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

14.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MUSSMANN, NINA;
EITING, THOMAS;
BENDA, KONSTANTIN y
BASTIGKEIT, THORSTEN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 642 015 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

Lavavajillas a máquina que contiene polisacáridos modificados de manera hidrófoba

5 La presente invención se refiere al uso de polisacáridos modificados de manera hidrófoba para el impedimento de la decoloración de vajilla de plástico, a un lavavajillas a máquina que contiene polisacáridos modificados de manera hidrófoba para el impedimento de la decoloración de vajilla de plástico, al uso de este lavavajillas así como a un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina usando este lavavajillas.

10 Cuando en el transcurso del lavado de la vajilla a máquina aparecen en el plástico decoloraciones, viene esto en la mayoría de los casos de alimentos de color muy intenso, como por ejemplo curry, pimentón, tomates, col lombarda, kétchup, zanahorias etc., que se han introducido en forma de restos de comida en la máquina lavavajillas. Las decoloraciones del plástico, como por ejemplo de vajilla de plástico, conducen en el consumidor a insatisfacción ya que la vajilla de plástico respectiva si bien permanece inalterada en el plano puramente funcional, sin embargo
15 aparece para muchos usuarios como ópticamente desvalorizada, no limpia de manera suficiente o altera al menos la sensación estética.

Se describen compuestos para la reducción de la decoloración de plásticos por ejemplo en la solicitud WO 02/064720. En este caso se divulga que los copolímeros a base de policarboxilatos modificados de manera
20 hidrófoba suprimen la coloración de plásticos. En el documento GB 2309975 se usan éteres de celulosa para la inhibición de la transferencia de suciedad de alimentos coloreados al plástico durante el lavado de la vajilla a máquina. La solicitud de patente internacional WO 03/095602 divulga un procedimiento para la separación de suciedades coloreadas en plástico mediante un componente con una densidad de 0,6 a 1 g/l, en particular aceite de parafina e hidrocarburos similares, aceite de oliva y aceite de soja.

25 En el documento WO 2010/078979 se divulga el uso de partículas de poliamida porosas así como de silicatos estratificados sintéticos para la reducción de la decoloración de vajilla de plástico.

30 Por las solicitudes de patente internacionales WO 99/31211 y WO 2006/065848 se conocen agentes de lavado o de limpieza, que contienen polisacáridos modificados de manera hidrófoba tales como hidroxipropilcelulosas. Estos éteres de celulosa presentan las ventajas de que son compatibles con sales, es característico de éstos una buena solubilidad en distintos disolventes y son estables en condiciones ácidas como también en condiciones alcalinas.

35 Los polisacáridos modificados de manera hidrófoba son adecuados para una serie de aplicaciones. Del documento WO 99/31211 se deduce que pueden usarse estos también en lavavajillas a máquina, en particular en lavavajillas a máquina sólidos. Así pueden prepararse de acuerdo con un ejemplo, polvos secos que contienen polisacáridos modificados de manera hidrófoba sin problemas. La propiedad de reducir decoloraciones de vajilla de plástico durante la limpieza de la vajilla a máquina no puede deducirse sin embargo de los documentos.

40 El objetivo de la presente invención consistía en poner a disposición otros compuestos para su uso en lavavajillas a máquina, que redujeran al menos la aparición de decoloraciones en plásticos en el transcurso del lavado de la vajilla a máquina como consecuencia de restos de comida coloreados.

45 Un primer objeto de la presente invención es por tanto el uso de polisacáridos modificados de manera hidrófoba seleccionados de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y / o hidroxietilmetilcelulosa (HEMC) para la reducción de la decoloración de vajilla de plástico en procedimientos de lavado de la vajilla a máquina. A este respecto ha de entenderse por regla general por la reducción de la decoloración que la transferencia de colorantes, que resultan de residuos de alimentos coloreados, a la vajilla de plástico durante su limpieza en una máquina lavavajillas automática al menos se reduce, en el mejor de los casos incluso se suprime completamente. Por esto se entiende sin embargo
50 también que una modificación de la impresión de color de vajilla de plástico durante su limpieza en una máquina lavavajillas automática al menos se reduce y en el mejor de los casos se suprime completamente.

Otro objeto de la presente invención es un lavavajillas a máquina, que contiene polímeros que contienen grupos ácido sulfónico como agentes desendurecedores y además al menos un polisacárido modificado de manera
55 hidrófoba seleccionado de HPMC y / o HEMC. Otro objeto de la presente invención es el uso de un lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención para el impedimento y/o la reducción de la coloración de plástico y/o para evitar la modificación de la impresión de color de vajilla de plástico durante su limpieza en una máquina lavavajillas automática.

60 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, en el que se usa un lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención en particular para el fin de reducir y/o impedir la decoloración de plásticos.

65 Sorprendentemente muestran los derivados de celulosa modificados de manera hidrófoba la propiedad de posibilitar un amplio impedimento o al menos una clara reducción de la decoloración de materiales de plástico durante el proceso de lavado de la vajilla a máquina, mientras que los derivados de celulosa hidrófilos, modificados con grupos

ácido carboxílico o sulfónico, tales como carboximetilcelulosa o sulfoetilcelulosa no muestran ninguna acción o sólo una acción insuficiente. Los derivados de celulosa modificados de manera hidrófoba son hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, o una mezcla de las mismas. La modificación de la impresión de color de vajilla de plástico durante su limpieza en una máquina lavavajillas automática puede evitarse o al menos reducirse. La transferencia de colorantes, que resulta de residuos de alimentos coloreados, a la vajilla de plástico durante su limpieza en una máquina lavavajillas automática puede suprimirse o al menos reducirse. De manera especialmente eficaz puede inhibirse o al menos reducirse la transferencia de los siguientes colorantes:

- carotenoides rojo anaranjados tales como por ejemplo licopeno o beta-caroteno, por ejemplo de tomates, ketchup o zanahorias,
- colorantes de cúrcuma amarillos, tales como por ejemplo curcumina, por ejemplo de curry y mostaza.

Eventualmente puede inhibirse además también la transferencia de los siguientes colorantes:

- colorantes de antociano rojos a azules, tales como por ejemplo cianidina, por ejemplo de cerezas o arándanos,
- betanidina roja, por ejemplo de la remolacha roja,
- taninos marrones, por ejemplo de té, fruta, vino tinto
- ácido húmico marrón profundo, por ejemplo de café, té, cacao,
- clorofila verde, por ejemplo de hierbas verdes.

En particular los materiales de plástico blancos y de color claro se ven beneficiados por la invención. Los materiales de plástico están compuestos en una forma de realización preferente de polietileno o polipropileno.

En cuanto a lo mencionado anteriormente, los derivados de celulosa modificados de manera hidrófoba comprenden hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), o mezclas de las mismas o mezclas de al menos uno de estos derivados de celulosa modificados de manera hidrófoba con otros derivados de celulosa. Estos derivados de celulosa adicionales pueden ser entonces también de naturaleza más hidrófila que carboximetilcelulosa o sulfoetilcelulosa.

Los derivados de celulosa pueden adquirirse por ejemplo con las denominaciones Ethocel®, Methocel®, Walocel® o Cellosize® por The Dow Chemical Company.

Han resultado especialmente ventajosos en el contexto de la presente invención hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) e hidroxietilmetilcelulosa (HEMC).

Los polisacáridos modificados de manera hidrófoba y en particular los derivados de celulosa modificados de manera hidrófoba se usan habitualmente en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a la formulación total del agente usado. Por debajo de la cantidad mínima indicada no son suficientes los efectos por regla general, mientras que por encima de la cantidad máxima indicada ya no se determinan otras ventajas totales de aplicación técnica. Las cantidades preferentes de derivados de celulosa modificados de manera hidrófoba y sobre todo de HPMC y/o HEMC son del 1 % al 8 % en peso y en particular del 2 % al 6 % en peso.

El lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención si bien no contiene en una forma de realización preferente derivados de celulosa modificados con grupos ácido sulfónico, sin embargo contiene de manera adicional a los derivados de celulosa modificados de manera hidrófoba polímeros que contienen grupos ácido sulfónico, que se usan habitualmente como agentes desendurecedores en lavavajillas a máquina. Los polímeros que contienen grupos ácido sulfónico de este tipo se conocen por el experto a partir de la bibliografía. De manera especialmente preferente como polímeros que contienen grupos ácido sulfónico pueden usarse copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos ácido sulfónico y eventualmente otros monómeros ionógenos o no ionógenos.

Los sulfopolímeros copoliméricos preferentes contienen además del (de los) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

Como ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) se usa(n) con especialmente preferencia ácidos carboxílicos insaturados de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan -H, $-CH_3$, 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 $-COOH$ tal como se han definido anteriormente o representan $-COOH$ 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.

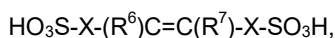
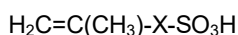
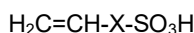
Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferentes son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas.

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



- 5 en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí representa -H, -CH₃, un resto alquilo de cadena lineal o ramificado saturado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representa -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ 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 -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de fórmulas



- 20 en los que R^6 y R^7 independientemente entre sí se seleccionan de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ y -CH(CH₃)₂ y X representa un grupo espaciador opcionalmente existente que se selecciona de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NHCH(CH₃)-CH₂-.

- 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 La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferentemente de acuerdo con la invención asciende en caso de copolímeros que contienen sólo monómeros que contienen grupos ácido carboxílico y monómeros que contienen grupos ácido sulfónico, preferentemente en cada caso a del 5 % al 95 % en peso, de manera especialmente preferente asciende la proporción del monómero que contiene grupos ácido sulfónico a del 50 % al 90 % en peso y asciende la proporción del monómero que contiene grupos ácido carboxílico a del 10 % al 50 % en peso, seleccionándose los monómeros según esto preferentemente de los mencionados anteriormente.

- 45 La masa molar de los sulfo-copolímeros 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 presentan masas molares de 2000 a 200.000 g mol⁻¹, preferentemente de 4000 a 25.000 g mol⁻¹ y en particular de 5000 a 15.000 g mol⁻¹.

- 50 En otra forma de realización preferente comprenden los copolímeros además del monómero que contiene grupos carboxilo y el monómero que contiene grupos ácido sulfónico adicionalmente al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo. Mediante el uso de estos polímeros modificados de manera hidrófoba pudo mejorarse en particular la potencia de aclarado de los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención.

- 55 En otra forma de realización preferente de la invención contienen los agentes al menos un copolímero aniónico que comprende

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

- 65 Como monómeros no iónicos se usan preferentemente monómeros de fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representa -H, -CH₃ o -C₂H₅, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente que se selecciona de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 representa un resto alquilo de

cadena lineal o ramificado saturado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

Los monómeros no iónicos especialmente preferentes son buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclohexeno, 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, α -olefinas con 10 o más átomos de carbono tales como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefina C22, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 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.

Los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención pueden ser de naturaleza sólida o líquida y en particular como sólidos en forma de polvo, en forma de partículas posteriormente compactadas, como soluciones o suspensiones homogéneas. En otra forma de realización preferente de la invención se encuentra el lavavajillas a máquina en una forma de porciones previas. En otra forma de realización preferente de la invención presenta el lavavajillas a máquina varias composiciones separadas espacialmente una de otra, de manera que sea posible separar sustancias constitutivas no compatibles una de otra, u ofrecer composiciones en combinación que se usan en distintos momentos en la máquina lavavajillas. Esto es especialmente ventajoso cuando los lavavajillas a máquina se encuentran en forma de porciones previas. A este respecto se encuentra al menos una de las composiciones de manera sólida y/o al menos una de las composiciones de manera líquida, estando contenidos los polisacáridos modificados de manera hidrófoba en al menos una de las composiciones, sin embargo pueden encontrarse también en varias composiciones.

Preferentemente contienen los agentes de acuerdo con la invención al menos otra parte constituyente, en particular al menos dos partes constituyentes adicionales, seleccionadas del grupo que está constituido por sustancias soporte, tensioactivos, polímeros, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, en particular catalizadores a base de manganeso o cobalto, enzimas, inhibidores de la corrosión e inhibidores de la corrosión de vidrio, coadyuvantes de disgregación, sustancias aromáticas y vehículos de perfume.

Un agente de acuerdo con la invención puede contener además de los principios activos mencionados en caso deseado aun adicionalmente otro inhibidor de transferencia de color conocido, éste entonces preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso al 5 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 1 % en peso. En una configuración preferente de la invención puede usarse por ejemplo un polímero de vinilpirrolidona, vinilimidazol, N-óxido de vinilpiridina o un copolímero de éstos. Pueden usarse tanto polivinilpirrolidonas con pesos molares de 15.000 a 50.000 como también polivinilpirrolidonas con pesos molares por encima de 1.000.000, en particular de 1.500.000 a 4.000.000, copolímeros de N-vinilimidazol/N-vinilpirrolidona, poliviniloxazolidonas, polímeros de N-óxido de poliamina, poli(alcoholes vinílicos) y copolímeros a base de ácidos acrilamidoalquenilsulfónicos.

La polivinilpirrolidona presenta para su uso en agentes de acuerdo con la invención preferentemente una masa molar promedio en el intervalo de 10.000 a 60.000, en particular en el intervalo de 25.000 a 50.000. Entre los copolímeros se prefieren aquéllos de vinilpirrolidona y vinilimidazol en la proporción molar de 5:1 a 1:1 con una masa molar promedio en el intervalo de 5.000 a 50.000, en particular de 10.000 a 20.000.

Como otros inhibidores de la transferencia de color conocidos pueden usarse partículas de poliamida porosas y/o silicatos estratificados sintéticos y/o ésteres de glicerina.

A continuación se describen posibles sustancias constitutivas que pueden usarse ventajosamente en los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención.

Ventajosamente pueden usarse sustancias soporte. A las sustancias soporte pertenecen en particular las zeolitas, silicatos, carbonatos, coadyuvantes orgánicos y (donde no existan prejuicios ecológicos contra su uso) también los fosfatos.

Ventajosamente pueden usarse silicatos estratificados cristalinos de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, prefiriéndose especialmente valores de x 2, 3 o 4, e y representa un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Los silicatos estratificados cristalinos de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ se comercializan por ejemplo por la empresa Clariant GmbH (Alemania) con los nombres comerciales Na-SKS. Ejemplos de estos silicatos son Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kenyaita), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, magadiita), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, makatita). Para los fines de la presente invención son especialmente adecuados silicatos estratificados de manera cristalina de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en los que x representa 2. En particular se prefieren tanto β -disilicatos como δ -

disilicatos de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ así como además sobre todo Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kanemita), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), en particular sin embargo Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

5 Los lavavajillas a máquina contienen preferentemente una proporción en peso del silicato estratificado cristalino de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 15 % en peso y en particular del 0,4 % al 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de estos agentes.

10 Pueden usarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que son preferentemente de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias. El retardo de disolución en comparación con silicatos de sodio amorfos convencionales puede producirse a este respecto de manera distinta, por ejemplo mediante tratamiento de superficie, preparación de mezcla, compactación/compresión o mediante sobresecado. En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" que los silicatos no proporcionen, en experimentos de difracción de rayos X, reflejos de rayos X
15 agudos, tal como son típicos de sustancias cristalinas, sino que se producen en todo caso uno o varios máximos de radiación de rayos X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grados del ángulo de difracción.

En el contexto de la presente invención se prefiere que este (estos) silicato(s), preferentemente silicatos alcalinos, de manera especialmente preferente disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, esté(n) contenido(s) en los agentes
20 en cantidades del 3 % al 60 % en peso, preferentemente del 8 % al 50 % en peso y en particular del 20 % al 40 % en peso, en cada caso con respecto al peso del lavavajillas a máquina.

Lógicamente es posible también un uso de los fosfatos conocidos generalmente como sustancias ayudantes, siempre un uso de este tipo no deba evitarse por motivos ecológicos. Entre la pluralidad de fosfatos que pueden obtenerse comercialmente tienen la máxima importancia los fosfatos de metal alcalino con especial preferencia de
25 trifosfato de pentasodio o bien de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o bien de potasio) en la industria de agentes de lavado o de limpieza.

Los fosfatos de metal alcalino es a este respecto la designación sumarial para las sales de metal alcalino (en particular sodio y potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que pueden distinguirse ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y ácido ortofosfórico H_3PO_4 además de representantes de peso molecular superior. Los fosfatos combinan a este respecto varias ventajas en sí: actúan como vehículos alcalinos, impiden la deposición de cal sobre partes de la máquina o bien incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además a la potencia de limpieza.
30

Los fosfatos especialmente importantes de manera técnica son el trifosfato de pentasodio, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio) así como la correspondiente sal de potasio trifosfato de pentapotasio, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio). Pueden usarse preferentemente de acuerdo con la invención los tripolifosfatos de sodio y potasio.
35

Si se usan en el contexto de la presente solicitud fosfatos como sustancias de lavado o limpieza activa en el lavavajillas a máquina, entonces los agentes preferentes contienen este (estos) fosfato(s), preferentemente fosfato(s) de metal alcalino, de manera especialmente preferente trifosfato de pentasodio o bien pentapotasio (tripolifosfato de sodio o bien potasio), en cantidades del 5 % al 80 % en peso, preferentemente del 15 % al 75 % en peso y en particular del 20 % al 70 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente lavavajillas a máquina.
40

Otras sustancias soporte son los vehículos alcalinos. Como vehículos alcalinos valen por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, sesquicarbonatos de metal alcalino, los mencionados silicatos alcalinos, metasilicatos alcalinos y mezclas de las sustancias mencionadas previamente, pudiéndose usar en el sentido de esta invención preferentemente los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Se prefiere especialmente un sistema de ayudante que contenga una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. Igualmente es especialmente preferente un sistema de ayudante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio y disilicato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química, en comparación con otras sustancias ayudantes, con las otras sustancias constitutivas de lavavajillas a máquina, se usan los hidróxidos de metal alcalino opcionales preferentemente sólo en cantidades bajas, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 4 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del lavavajillas a máquina. Se prefieren especialmente agentes que contienen con respecto a su peso total menos del 0,5 % en peso y en particular no contienen hidróxidos de metal alcalino.
45
50
55

Se prefiere especialmente el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 % al 50 % en peso, preferentemente del 5 % al 40 % en peso y en particular del 7,5 % al 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso del lavavajillas a máquina. Se prefieren especialmente agentes que contengan con respecto al peso del lavavajillas a máquina menos del 20 % en peso, preferentemente menos del 17 % en peso, preferentemente menos del 13 % en peso y en particular menos del 9 % en peso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio.
60
65

Como coayudantes orgánicos pueden mencionarse en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otros coayudantes orgánicos así como fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

5 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 cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, , ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que un uso de este tipo no esté reprobado por motivos ecológicos, así como mezclas de éstos. Los ácidos libres
10 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 los lavavajillas a máquina. En particular pueden mencionarse según esto ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de estos.

15 Como especialmente ventajoso para la potencia de limpieza y de aclarado de agentes de acuerdo con la invención ha resultado el uso de ácido cítrico y/o citratos en estos agentes. De acuerdo con la invención se prefieren por tanto lavavajillas a máquina, caracterizados por que el lavavajillas a máquina contiene ácido cítrico o una sal de ácido cítrico y por que la proporción en peso del ácido cítrico o de la sal del ácido cítrico asciende preferentemente a más del 10 % en peso, preferentemente a más del 15 % en peso y en particular entre el 20 y el 40 % en peso.

20 Otra clase importante de sustancias soporte libre de fosfato la representan los ácidos aminocarboxílicos y/o sus sales. Los representantes especialmente preferentes de esta clase son ácido metilglucindiacético (MGDA) o sus sales así como ácido glutamindiacético (GLDA) o sus sales o ácido etilendiamindiacético o sus sales (EDDS). El contenido en estos ácidos aminocarboxílicos o bien sus sales puede constituir por ejemplo entre el 0,1 y el 15 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 10 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 6 % en peso. Los ácidos aminocarboxílicos y sus sales pueden usarse junto con las sustancias soporte mencionadas anteriormente, en particular también con las sustancias soporte libre de fosfato.

30 Como sustancias soporte son adecuados además policarboxilatos poliméricos, éstos son por ejemplo las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquéllos con una masa molecular relativa de 500 a 70.000 g/mol.

35 Los polímeros adecuados son en particular poliacrilatos, que presentan preferentemente una masa molecular de 2000 a 20.000 g/mol. Debido a su solubilidad superior pueden preferirse de este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta que presentan masas molares de 2000 a 10.000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 3000 a 5000 g/mol.

40 Son adecuados además policarboxilatos copoliméricos, en particular aquéllos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado especialmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 % al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 % al 10 % en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, con respecto a ácidos libres, asciende en general a de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 a 50000 g/mol y en particular de 30000 a 40000 g/mol.

45 Los policarboxilatos (co-)poliméricos pueden usarse o bien como polvo o como solución acuosa. El contenido de los lavavajillas a máquina en policarboxilatos (co-)poliméricos asciende preferentemente a del 0,5 % al 20 % en peso y en particular a del 3 % al 10 % en peso.

50 Para la mejora de la solubilidad en agua pueden contener los polímeros como monómeros también ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico.

Otros copolímeros preferentes son aquéllos que presentan como monómeros acroleína y ácidos acrílico/sales de ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo.

55 Además pueden usarse como sustancias soporte todos los compuestos que pueden formar complejos con iones alcalinotérreos.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener tensioactivos, perteneciendo al grupo de los tensioactivos los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos catiónicos y los tensioactivos anfóteros.

60 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 ó 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.

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.

5 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.

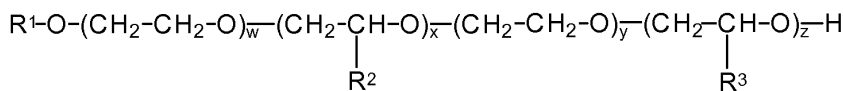
10 Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácidos polihidrograsos conocidos como PHFA.

Como tensioactivos preferentes pueden usarse tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil. Con especial preferencia contienen los lavavajillas 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 C₁₂₋₁₄ con 3 OE o 4 OE, alcoholes C₉₋₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, tales como mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ 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.

30 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.

35 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.

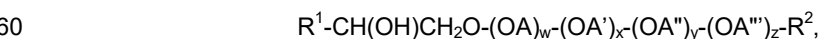
40 Como tensioactivos no iónicos especialmente preferentes han resultado en el contexto de la presente invención los tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil, que presentan unidades alternas de óxido de etileno y óxido de alquileo. Entre éstos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, uniéndose en cada caso de uno a diez grupos OE u 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



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

Por consiguiente se prefieren en particular tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo C₉₋₁₅ 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.

De acuerdo con la invención se prefieren especialmente tensioactivos de fórmula general



en la que R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o alqueno C₂₋₄₀ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representan un resto del grupo -

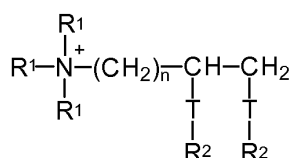
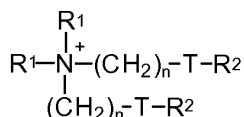
CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$; y w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

5 Los tensioactivos no iónicos muy especialmente preferentes presentan en una forma de realización preferente la fórmula general $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_z\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$, en la que R^1 representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de esto, R^2 designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono, en particular de 4 a 20 átomos de carbono o mezclas de esto y x y z representan valores entre 0 y 40 e y representa un valor de al menos 15.

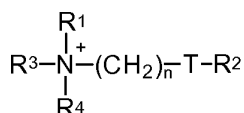
10 Las longitudes de cadena de C indicadas así como los grados de etoxilación o grados de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente representan valores promedio estadísticos, que pueden ser para un producto especial un número entero o un número quebrado. Debido a los procedimientos 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
15 como también para los grados de etoxilación o grados de alcoxilación valores promedio y números quebrados que se deducen de esto.

Pueden usarse tensioactivos aniónicos igualmente como parte constituyente de lavavajillas a máquina. A éstos pertenecen en particular alquilbencenosulfonatos, sulfatos de alquilo (graso), etersulfatos de alquilo (graso) así como
20 alcanosulfonatos. El contenido de los agentes en tensioactivos aniónicos asciende habitualmente a del 0 % al 10 % en peso.

En lugar de los tensioactivos mencionados o en unión con ellos pueden usarse también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros. Como sustancias activas catiónicas pueden usarse por ejemplo compuestos catiónicos de las siguientes fórmulas:
25



30



en las que cada grupo R^1 independientemente entre sí se selecciona de grupos alquilo C_{1-6} , alquenilo C_{1-6} o hidroxialquilo C_{1-6} ; cada grupo R^2 independientemente entre sí se selecciona de grupos alquilo C_{8-28} o alquenilo C_{8-28} ; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ o $(\text{CH}_2)_n\text{T}-\text{R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ o R^2 o $(\text{CH}_2)_n\text{T}-\text{R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ o $-\text{CO}-\text{O}-$ y n es un número entero de 0 a 5.
35

En lavavajillas a máquina asciende el contenido en tensioactivos catiónicos y/o anfóteros preferentemente a menos del 6 % en peso, preferentemente a menos del 4 % en peso, de manera muy especialmente preferente a menos del 2 % en peso y en particular a menos del 1 % en peso. Se prefieren especialmente lavavajillas a máquina, que no contienen tensioactivos catiónicos o anfóteros.
40

Al grupo de los polímeros pertenecen en particular los polímeros de lavado o limpieza activa, por ejemplo los polímeros de aclarado y/o polímeros eficaces como agentes desendurecedores. Generalmente pueden usarse en lavavajillas a máquina además de polímeros no iónicos también polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.
45

Los "polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención son polímeros que llevan una carga positiva en la molécula de polímero. Ésta puede realizarse por ejemplo mediante agrupaciones de (alquil)amonio que se encuentran en la cadena polimérica u otros grupos cargados de manera positiva. Los polímeros catiónicos especialmente preferentes proceden de los grupos de los derivados de celulosa cuaternarios, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios, de los derivados de guar catiónicos, de las sales de dimetildialilamonio poliméricas y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico, de los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternarios del acrilato y metacrilato de dialquilamino, de los copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, de los poli(alcoholes vinílicos) cuaternarios o de los polímeros indicados en las denominaciones INCI Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.
50
55

Los "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención presentan además de un grupo cargado positivamente en la cadena polimérica además también grupos cargados negativamente o bien unidades monoméricas. En el caso de estos grupos puede tratarse, por ejemplo, de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

5 Los polímeros anfóteros que pueden usarse preferentemente proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetilo/metacrilato de alquilo así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados derivatizados de manera catiónica y eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

15 Los polímeros zwitteriónicos que pueden usarse preferentemente proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico así como sus sales alcalinas y de amonio y de los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.

20 En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se encuentran los polímeros en forma confeccionada previamente. Para la confección de los polímeros es adecuado a este respecto entre otras cosas

- 25 - la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de revestimiento solubles en agua o dispersables en agua, preferentemente por medio de polímeros naturales o sintéticos solubles en agua o dispersables en agua;
- la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de revestimiento insolubles en agua, que pueden fundirse, preferentemente por medio de agentes de revestimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o parafinas con un punto de fusión por encima de 30 °C;
- 30 - la cogranulación de los polímeros con materiales de soporte inertes, preferentemente con materiales de soporte del grupo de las sustancias de lavado o de limpieza activa, de manera especialmente preferente del grupo de los ayudantes (sustancias soporte) o coayudantes.

35 Los lavavajillas a máquina contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros mencionados anteriormente de manera preferente en cantidades entre el 0,01 y el 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del lavavajillas a máquina. Se prefieren en el contexto de la presente solicitud sin embargo aquellos lavavajillas a máquina, en los que la proporción en peso de los polímeros catiónicos y/o anfóteros asciende a entre el 0,01 y el 8 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 4 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,01 y el 2 % en peso y en particular entre el 0,01 y el 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del lavavajillas a máquina.

40 Los agentes blanqueadores son una sustancia de lavado o de limpieza activa que pueden usarse con especial preferencia. Entre los compuestos que sirven como agentes blanqueadores, que proporcionan H₂O₂ 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 H₂O₂, tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, perácido de ftaloimino o ácido diperdodecandioico. Pueden usarse además todos los agentes blanqueadores peroxidicos inorgánicos u orgánicos adicionales conocidos por el experto a partir del estado de la técnica.

45 Como agentes blanqueadores pueden usarse también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales adecuados que liberan cloro o bromo se tienen en consideración por ejemplo N-bromoamidas y N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo ácido tricloroisocianúrico, ácido tribromoisocianúrico, ácido dibromoisocianúrico y/o ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes tales como potasio y sodio. Son igualmente adecuados compuestos de hidantoína, como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

50 De acuerdo con la invención se prefieren lavavajillas a máquina que contienen del 1 % al 35 % en peso, preferentemente del 2,5 % al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 3,5 % al 20 % en peso y en particular del 5 % al 15 % en peso de agentes blanqueadores, preferentemente percarbonato de sodio.

60 Como activadores de blanqueo pueden usarse compuestos que dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos en condiciones de perhidrólisis con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico eventualmente sustituido. De todos los activadores de blanqueo conocidos por el experto por el estado de la técnica se usan alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular tetraacetilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS).

También pueden usarse combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Estos activadores de blanqueo 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.

Para el aumento de la potencia de lavado o bien de limpieza de los lavavajillas a máquina pueden usarse también enzimas. A esto pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se encuentran a disposición variantes mejoradas para su uso en lavavajillas a máquina que pueden usarse preferentemente de manera correspondiente. Los lavavajillas a máquina contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1×10^{-6} 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. Pueden usarse sin embargo también sistemas enzimáticos que comprenden una peroxidasa y peróxido de hidrógeno o bien una sustancia que proporciona peróxido de hidrógeno en agua. La adición de un compuesto mediador para la peroxidasa, por ejemplo de una acetosiringona, de un derivado de fenol o de una fenotiazina o fenoxazina, se prefiere en este caso, pudiéndose usar aun adicionalmente principios activos inhibidores de la transferencia de color poliméricos convencionales mencionados anteriormente.

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.

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. Preferentemente pueden usarse varias enzimas y/o preparaciones de enzima, preferentemente preparaciones de proteasa y preparaciones de amilasa, en cantidades del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 4,5 % en peso y en particular del 0,4 % al 4 % en peso, en cada caso con respecto al agente que contiene enzimas total.

Los inhibidores de la corrosión de vidrio impiden la aparición de enturbiamientos, estrías y arañazos sin embargo también la iridiscencia de la superficie de vidrio de vasos limpiados a máquina. Los inhibidores de la corrosión de vidrio preferentes proceden del grupo de las sales de magnesio y cinc así como de los complejos de magnesio y cinc. En el contexto de la presente invención, el contenido en sal de cinc en lavavajillas a máquina asciende preferentemente a entre el 0,1 % y el 5 % en peso, preferentemente a entre el 0,2 % y el 4 % en peso y en particular a entre el 0,4 % y el 3 % en peso, o bien el contenido en cinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) asciende a entre el 0,01 % y el 1 % en peso, preferentemente a entre el 0,02 % y el 0,5 % en peso y en particular a entre el 0,04 % y el 0,2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene inhibidor de la corrosión de vidrio.

Para facilitar la disgregación de cuerpos moldeados previamente fabricados es posible introducir en estos agentes coadyuvantes de disgregación, los denominados disgregantes de comprimidos, para acortar los tiempos de disgregación. Por disgregantes de comprimidos o bien agentes aceleradores de la disgregación se entiende coadyuvantes que proporcionan la disgregación rápida de comprimidos en agua u otros medios y la liberación rápida de los principios activos. Preferentemente pueden usarse coadyuvantes de disgregación en cantidades del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 3 % al 7 % en peso y en particular del 4 % al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene coadyuvantes de disgregación.

Como esencias de perfume o sustancias aromáticas pueden usarse en el contexto de la presente invención compuestos de sustancia olorosa individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Sin embargo preferentemente se usan mezclas de distintas sustancias olorosas que generan conjuntamente una nota de aroma agradable. Tales esencias de perfume pueden contener también mezclas de sustancias olorosas naturales, tal como son accesibles a partir de fuentes vegetales, por ejemplo esencia de pino, esencia de limón, esencia de jazmín, esencia de pachuli, esencia de rosas o esencia de Ylang-Ylang.

La confección de los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención puede realizarse de distinta manera. Los agentes pueden encontrarse en formas de presentación sólidas o líquidas y como combinación de formas de presentación sólidas y líquidas. Como formas de presentación sólidas son adecuados en particular polvos, granulados, materiales extruidos, materiales compactados, en particular comprimidos. Las formas de presentación líquidas a base de agua y/o disolventes orgánicos pueden encontrarse de manera compacta, en forma de geles. Los agentes de acuerdo con la invención pueden confeccionarse en forma de productos monofásicos o multifásicos. Se prefieren en particular lavavajillas a máquina con uno, dos, tres o cuatro fases. Se prefieren especialmente lavavajillas a máquina, caracterizados por que se encuentran en forma de una unidad de dosificación fabricada

previamente con dos o más fases. Las fases individuales de agentes de múltiples fases pueden presentar estados de agregado iguales o distintos. Se prefieren en particular lavavajillas a máquina que presentan al menos dos fases sólidas distintas y/o al menos dos fases líquidas y/o al menos una fase sólida y al menos una fase sólida.

5 Los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención se confeccionan previamente de manera preferente para obtener unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferentemente la cantidad de sustancias de lavado o limpieza activa necesaria para un ciclo de limpieza. Las unidades de dosificación preferentes presentan un peso entre 12 y 30 g, preferentemente entre 14 y 26 g y en particular entre 16 y 22 g. Para conseguir un resultado óptimo de limpieza y aclarado se prefieren aquellos lavavajillas a máquina que se encuentran en forma de una unidad de dosificación fabricada previamente y contienen entre 0,001 y 1 g, preferentemente entre 0,01 y 0,1 g, de manera especialmente preferente entre 0,01 y 0,07 g y en particular entre 0,01 y 0,05 g del polímero a) o bien entre 0,1 y 2,5 g, preferentemente entre 0,2 y 2,2 g, de manera especialmente preferente entre 0,3 y 1,9 g y en particular entre 0,4 y 1,5 g de tensioactivo(s) no iónico(s) b). El volumen de las unidades de dosificación mencionadas anteriormente así como su forma espacial se seleccionan con especial preferencia de modo que se garantice una capacidad de dosificación de las unidades confeccionadas previamente por encima de la cámara de dosificación de una máquina lavavajillas. El volumen de la unidad de dosificación asciende por tanto preferentemente a entre 10 y 35 ml, preferentemente a entre 12 y 30 ml.

20 Los lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención, en particular las unidades de dosificación fabricadas previamente presentan con especial preferencia una envoltura soluble en agua.

25 Es objeto de la presente solicitud además un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en el que el agente de acuerdo con la invención se dosifica durante el recorrido 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, preferentemente se dosifica el agente sin embargo por medio de la cámara de dosificación en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

30 Una formulación marco típica para un lavavajillas a máquina que puede usarse preferentemente, por ejemplo en forma de comprimido, comprende las siguientes sustancias:

	tripolifosfato de Na	20-50 % en peso
	carbonato de sodio	10-30 % en peso
35	percarbonato de sodio	5-18 % en peso
	activador de blanqueo	0,5-5 % en peso
	catalizador de blanqueo	0,01-1 % en peso
	sulfopolímero	2,5-15 % en peso
	policarboxilato	0,1-10 % en peso
40	tensioactivo no iónico	0,5-10 % en peso
	fosfonato	0,5-5 % en peso
	proteasa	0,1-5 % en peso
	amilasa	0,1-5 % en peso,

45 refiriéndose las indicaciones en % en peso en cada caso al agente total. En lugar de o de una parte del tripolifosfato puede usarse en la formulación en particular también el 10-50 % en peso de citrato o MGDA o GLDA o EDSS o mezclas de dos o tres de estas sustancias.

Ejemplos

50 Ejemplo 1: Inhibición de la coloración de plástico durante el lavado de la vajilla automático (disposición de prueba)

Se añadieron conjuntamente 0,73 g de una mezcla de suciedad (la composición véase en la tabla 1) con 10 g de Lupolen® PE-HD (esferas de polietileno, BASF) en 25 ml de agua de una dureza de 21 °dH. Se añadieron 0,12 g (que corresponde 20 g a 4 litros) de un lavavajillas a máquina en forma de polvo (la composición véase en la tabla 2) así como distintas cantidades del aditivo que va a someterse a estudio. La mezcla se agitó rápidamente durante 10 minutos a temperatura ambiente y se filtró a continuación. Del filtrado se extrajeron 5 ml, se mezclaron con 5 ml de tolueno, se agitaron durante 1 minuto y se centrifugaron a continuación hasta que se produjo una separación de fases. Por medio de espectroscopía UV-VIS se sometió a estudio 1 ml de la fase de tolueno y se cuantificó la cantidad del colorante. A este respecto se consultó la absorción del pico principal a 484 nm para la comparación. Para la comparación se midieron también las extinciones de la mezcla de suciedad pura en agua, de la mezcla de suciedad con las esferas de polímero y de la mezcla de suciedad con esferas de polímero así como el lavavajillas a máquina.

65 Cantidades de colorante más altas en la solución significan que se ha fijado menos colorante en el plástico (en este caso: las esferas de polietileno).

Los valores indicados en la tabla 3 son los valores promedio de una determinación triple.

Tabla 1: Composición de la mezcla de suciedad en % en peso

aceite de oliva	12,8
esencia de vinagre	4,2
tomate ketchup	68,0
especia de pimentón	3,2
especia de curry	3,2
sal común	8,6

5

Tabla 2: Composición del lavavajillas a máquina en % en peso

Fosfato	40,0
Carbonato de sodio	13,5
Fosfonato	2,5
Polímero que contiene grupos ácido sulfónico	5,5
Poliacrilato	8,5
Tensioactivos no iónicos	6,5
Percarbonato	15,5
TAED	2,5
Catalizador de blanqueo	1,0
Amilasa	0,8
Proteasa	2,4
Acetato de cinc	0,2
Restos	añadir hasta 100

Tabla 3: valores de extinción a 484 nm en 25 ml de agua

0,73 g de suciedad	0,72
0,73 g + 10 g de Lupolen® PE-HD	0,1
0,73 g + 10 g de Lupolen® PE-HD + 0,12 g de lavavajillas	0,2
0,73 g + 10 g de Lupolen® PE-HD + 0,12 g de lavavajillas + 3,125 mg de HPMC	0,30
0,73 g + 10 g de Lupolen® PE-HD + 0,12 g de lavavajillas + 6,25 mg de HPMC	0,32
0,73 g + 10 g de Lupolen® PE-HD + 0,12 g de lavavajillas + 12,5 mg de HPMC	0,50
0,73 g + 10 g de Lupolen® PE-HD + 0,12 g de lavavajillas + 6,25 mg de HEMC	0,45
0,73 g + 10 g de Lupolen® PE-HD + 0,12 g de lavavajillas + 6,25 mg de CMC	0,24
0,73 g + 10 g de Lupolen® PE-HD + 0,12 g de lavavajillas + 6,25 mg de sulfoetilcelulosa	0,24

10

De la tabla puede deducirse de manera unívoca que adiciones de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) así como de hidroxietilmetilcelulosa conducen a una clara mejora de la inhibición de la decoloración, mientras que carboximetilcelulosa (CMC) y sulfoetilcelulosa dan como resultado sólo una muy baja mejora en comparación con el lavavajillas solo.

15

Ejemplo 2: Inhibición de la coloración de plástico durante el lavado de la vajilla automático (prueba de práctica)

20

Se sometieron tablillas de desayuno de polietileno (tabla PE) y tablillas de desayuno de polipropileno (tabla PP) a un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina (máquina lavavajillas AEG Proclean; programa rápido (55 °C, 50 minutos, dureza del agua 21 °dH). Como suciedad de carga se usaron 117,4 g de la composición de suciedad indicada en la tabla 1. Para la limpieza de las tablillas de desayuno se dosificaron 20 g del lavavajillas a máquina en forma de polvo indicado en la tabla 2 así como las cantidades del aditivo añadido indicadas en la tabla 4. Antes y tras el lavado se midieron con ayuda de un aparato medidor del color (Datacolor DC 600-3) los valores L, a y b. A partir de estos valores se determinó a continuación el valor ΔE . Cuanto más bajo sea el valor ΔE determinado, más bajo es el ensuciamiento de las tablillas. Los resultados están representados en la tabla 4. Cuanto más alta sea la diferencia entre los valores ΔE , es más clara la diferencia de color (véase la tabla 5).

25

Tabla 4: valores ΔE y diferencia de valor ΔE con respecto a valor base

	ΔE	Diferencia de ΔE
tabla PE + lavavajillas (valor base)	9,17	
tabla PE + lavavajillas + 1 g de HPMC	6,4	2,77
tabla PE + lavavajillas + 1 g de HEMC	5,15	4,02
tabla PP + lavavajillas (valor base)	6,98	
tabla PP + lavavajillas	4,23	2,75

Tabla 5: evaluación de la diferencia de valor ΔE

Diferencia de ΔE	Evaluación
0,0 0,5	ninguna a casi ninguna diferencia
0,5 1,0	diferencia visible para ojo entrenado
1,0 2,0	diferencia de color notable
2,0 4,0	diferencia de color perceptible
4,0 5,0	diferencia de color esencial
mayor de 5,0	la diferencia se evalúa como otro color

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de polisacáridos modificados de manera hidrófoba para la reducción de la decoloración de vajilla de plástico en procedimientos de lavado de la vajilla a máquina, seleccionándose los polisacáridos modificados de manera hidrófoba de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y/o hidroxietilmetilcelulosa (HEMC).
- 10 2. Lavavajillas a máquina, que contiene polímeros que contienen grupos ácido sulfónico como agentes desendurecedores, caracterizado por que el agente presenta además al menos un polisacárido modificado de manera hidrófoba, en el que el al menos un polisacárido modificado de manera hidrófoba se selecciona de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y/o hidroxietilmetilcelulosa (HEMC).
- 15 3. Forma de realización según la reivindicación 2, caracterizada por que el agente presenta HPMC y/o HEMC en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 1 al 8 % en peso y de manera especialmente preferente del 2 al 6 % en peso.
- 20 4. Forma de realización según una de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizada por que el agente se encuentra en forma sólida.
5. Forma de realización según una de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizada por que el agente se encuentra en forma líquida.
- 25 6. Forma de realización según una de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizada por que el agente se encuentra en forma de porciones previas.
- 30 7. Forma de realización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente presenta varias composiciones separadas una de otra espacialmente, de las cuales al menos una composición se encuentra de manera sólida y/o una composición se encuentra de manera líquida, en la que los polisacáridos modificados de manera hidrófoba están contenidos en al menos una de las composiciones.
- 35 8. Forma de realización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente contiene al menos otra parte constituyente, preferentemente al menos dos partes constituyentes adicionales, seleccionadas del grupo que está constituido por sustancias soporte, tensioactivos, polímeros, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, enzimas, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la corrosión de vidrio, coadyuvantes de disgregación, sustancias aromáticas y vehículos de perfume.
- 40 9. Uso de un lavavajillas a máquina según una de las reivindicaciones anteriores para el impedimento y/o la reducción de la coloración de plástico y/o para evitar la modificación de la impresión de color de vajilla de plástico en su limpieza en una máquina lavavajillas automática.
10. Procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, caracterizado por que se usa un lavavajillas a máquina según una de las reivindicaciones 2 a 8.