

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 235**

51 Int. Cl.:

C11D 3/36 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 1/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2007 PCT/EP2007/063327**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2008 WO08095561**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2007 E 07847824 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2115112**

54 Título: **Agente de limpieza**

30 Prioridad:

06.02.2007 DE 102007006630

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

18.02.2020

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

WARKOTSCH, NADINE;

ZIPFEL, JOHANNES;

KESSLER, ARND;

NITSCH, CHRISTIAN;

DÜFFELS, ARNO y

HOLDERBAUM, THOMAS

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 2 743 235 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente de limpieza

5 La presente solicitud de patente describe agentes de limpieza, en particular agentes de limpieza para la limpieza a máquina de la vajilla. Son objeto de esta solicitud en particular agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfatos.

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

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

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

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

40 Los agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfatos, que además de un citrato contienen adicionalmente carbonatos, agentes blanqueadores y enzimas, se describen por ejemplo en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692 020 B1 (Henkel KGaA).

45 Otra alternativa a los fosfatos de metal alcalino, que se usa como única sustancia soporte preferentemente sin embargo en combinación con citratos, es el ácido metilglicindiacético (MGDA). Los agentes de lavado de la vajilla a máquina que contienen MGDA se describen por ejemplo en la patente europea EP 906 407 B1 (Reckitt Benckiser) o en la solicitud de patente europea EP 1 113 070 A2 (Reckitt Benckiser). También se usan en la solicitud de patente europea EP 1 721 962 A1.

50 La solicitud de patente europea EP 0 551 670 A1 describe agentes de lavado de la vajilla a máquina libre de fosfatos, que contienen poliacrilatos. La patente estadounidense 5 308 532 describe el uso de terpolímeros en agentes de limpieza.

55 Los agentes de lavado de la vajilla a máquina que contienen fosfato, que contienen un copolímero, se divulgan en la solicitud de patente europea EP 0 851 022 A2. También la solicitud de patente alemana DE 100 32 612 A1 describe la aplicación de copolímeros en agentes de lavado de la vajilla a máquina.

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

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

Se determinó que los agentes de lavado de la vajilla a máquina, que además de copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico contienen también fosfonato, presentan también sin adición de fosfatos de metal alcalino una excelente potencia de limpieza y abrillantamiento.

Un primer objeto de la presente solicitud es, por tanto, un agente de lavado de la vajilla a máquina libre de fosfato, que contiene sustancia soporte, agente blanqueador, tensioactivo no iónico, así como además

a) copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

ii) 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 representan $-H$, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de $-CH_2-$, $C(O)O-$ y $C(O)-NH-$, y R^4 representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

b) fosfonato,

conteniendo éste como sustancia soporte ácidos policarboxílicos.

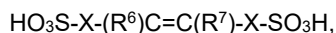
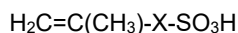
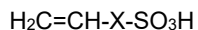
Una primera parte constituyente esencial de agentes de acuerdo con la invención son los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico a), que además de un monómero que contiene grupos ácido sulfónico comprenden al menos un monómero de fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan $-H$, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de $-CH_2-$, $-C(O)O-$ y $-C(O)-NH-$, y R^4 representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono. Los copolímeros a) pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas distintas.

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



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

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de fórmulas



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

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 metililsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metililoxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxy)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. 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.

La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferentemente de acuerdo con la invención asciende en el caso de copolímeros que contienen solo monómeros de los grupos i) y ii), preferentemente en cada caso a del 5 al 95 % en peso i) o bien ii), de manera especialmente preferente a del 50 al 90 % en peso de monómero del grupo i) y a del 10 al 50 % en peso de monómero del grupo ii), en cada caso con respecto al polímero.

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 agentes de lavado de la vajilla a máquina preferentes se caracterizan 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.

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, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexino, 1-octeno, α -olefinas con 10 o más átomos de carbono tales como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefina C22, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 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.

Como segunda parte constituyente esencial, los agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención contienen fosfonato. Los fosfonatos formadores de complejo comprenden una serie de distintos compuestos tal como por ejemplo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP). En esta solicitud se prefieren en particular hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) como coayudante. Éste se usa preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de manera neutra y la sal de tetrasodio de manera alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se tienen en cuenta preferentemente etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Éstos se usan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de manera neutra, por ejemplo como sal de hexasodio de EDTMP o bien como sal de heptasodio y octasodio de DTPMP. Como ayudante se usa a este respecto de la clase de los fosfonatos preferentemente HEDP. Los aminoalcanofosfonatos tienen además una marcada capacidad de unión de metales pesados. De manera correspondiente a esto puede preferirse, en particular cuando los agentes contienen también agentes blanqueadores, usar aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o usar mezclas de los fosfonatos mencionados.

Un agente de lavado de la vajilla a máquina preferente en el contexto de esta solicitud contiene uno o varios fosfonatos del grupo

- a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o sus sales;
- b) ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;
- c) ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y/o sus sales;
- d) ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sus sales;
- e) ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o sus sales;
- f) ácido hexametilendiamintetra(metilenfosfónico) (HDTMP) y/o sus sales;
- g) ácido nitrilotri(metilenfosfónico) (NTMP) y/o sus sales.

Se prefieren especialmente agentes de lavado de la vajilla a máquina que contienen como fosfonatos ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP).

Se prefieren especialmente de acuerdo con la invención agentes de lavado de la vajilla a máquina que contienen como fosfonato ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP).

Lógicamente pueden contener los agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención dos o más fosfonatos distintos. Se prefieren especialmente aquellos agentes de lavado de la vajilla a máquina que contienen como fosfonatos tanto ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) como también ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP), ascendiendo la relación en peso de HEDP con respecto a DTPMP a entre 20:1 y 1:20, preferentemente a entre 15:1 y 1:15 y en particular a entre 10:1 y 1:10.

En una forma de realización preferente de la presente invención es la proporción en peso del (de los) fosfonato(s) en

el peso total del agente de lavado de la vajilla a máquina más baja que la proporción en peso del (de los) polímero(s) a). Con otras palabras se prefieren especialmente aquellos agentes en los que la relación de la proporción en peso de polímero a) con respecto a la proporción en peso del fosfonato b) asciende a de 200:1 a 2:1, preferentemente a de 150:1 a 2:1, de manera especialmente preferente a de 100:1 a 2:1, de manera muy especialmente preferente a de 80:1 a 3:1 y en particular a de 50:1 a 5:1.

Como otra parte constituyente esencial, los agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención contienen ácidos policarboxílicos como sustancias soporte.

Otras sustancias soporte son silicatos, carbonatos y coayudantes orgánicos.

Como coayudantes orgánicos pueden mencionarse en particular carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales y dextrinas. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Las sustancias soporte orgánicas que van a usarse en la presente invención son 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 glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que un uso de este tipo no esté reprobado por motivos ecológicos, así como mezclas de éstos. Los ácidos libres tienen además de su acción de ayudante habitualmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por consiguiente también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más moderado de agentes de lavado o de limpieza. En particular pueden mencionarse según esto ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de estos.

Los agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención especialmente preferentes contienen citrato como una de sus sustancias soporte esenciales. Se prefieren de acuerdo con la invención agentes de lavado de la vajilla a máquina, caracterizados por que éstos contienen del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso y en particular del 15 al 40 % en peso de citrato. El citrato o bien ácido cítrico han resultado las sustancias soporte más eficaces en combinación con fosfonato, en particular ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, y los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico en relación a la potencia de limpieza como la potencia de abrillantamiento y en particular la inhibición de formación de capa.

Se prefieren de acuerdo con la invención agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que contienen del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso y en particular del 15 al 40 % en peso de citrato, agente blanqueador, tensioactivo no iónico, así como además

a) copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

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

b) fosfonato.

Con preferencia, los agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención contienen como sustancia soporte silicatos estratificados cristalinos de fórmula general $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, 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.

Pueden usarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo $Na_2O:SiO_2$ 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.

Los agentes de lavado de la vajilla a máquina preferentes en el contexto de la presente invención contienen del 2 al 15 % en peso, preferentemente del 3 al 12 % en peso y en particular del 4 al 8 % en peso de silicato(s).

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

Como sustancias soporte son adecuados además policarboxilatos poliméricos, siendo éstos 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.

Los polímeros adecuados son en particular poliácridatos, 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 poliácridatos de cadena corta que presentan masas molares de 2000 a 10.000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 3.000 a 5.000 g/mol.

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 2.000 a 70.000 g/mol, preferentemente de 20.000 a 50.000 g/mol y en particular de 30.000 a 40.000 g/mol.

Los policarboxilatos (co-)poliméricos pueden usarse o bien como polvo o como solución acuosa. El contenido de los agentes de lavado de la vajilla 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.

Los agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes contienen además uno o varios agentes blanqueadores. Entre los compuestos que sirven como agentes blanqueadores, que proporcionan H_2O_2 en agua tienen especialmente importancia el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros agentes blanqueadores que pueden usarse son por ejemplo peroxipirofosfatos, citratos perhidratados así como sales perácidas o perácidos que proporcionan H_2O_2 , tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, perácido de ftaloimino o ácido diperdodecandioico.

Además pueden usarse también agentes blanqueadores del grupo de los agentes blanqueadores orgánicos. Los agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diácilo, tales como por ejemplo peróxido de dibenzoílo. Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos especialmente los peroxiácidos de alquilo y los peroxiácidos de arilo. Se prefieren de acuerdo con la invención agentes de lavado de la vajilla a máquina, caracterizados por que éstos contienen del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso y en particular del 4 al 12 % en peso de percarbonato de sodio.

Se prefieren de acuerdo con la invención agentes de lavado de la vajilla a máquina libre de fosfato, que contienen sustancia soporte, del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso y en particular del 4 al 12 % en peso de percarbonato de sodio, tensioactivo no iónico, así como además

a) copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

ii) 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 representan -H, - CH_3 o - C_2H_5 , X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, que se selecciona de - CH_2 -, $C(O)O$ - y $C(O)-NH$ -, y R^4 representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

b) fosfonato,

conteniendo éstos como sustancia soporte ácidos policarboxílicos.

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.

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

Estos activadores de blanqueo, en particular TAED, se usan preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 8 % en peso, especialmente del 2 % al 8 % en peso y de manera

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

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

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

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

Los complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo mencionados anteriormente, en particular con los átomos centrales Mn y Co se usan en cantidades habituales, preferentemente en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en particular del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % en peso al 0,30 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes que contienen catalizador de blanqueo. En casos especiales puede usarse sin embargo también más catalizador de blanqueo.

Sorprendentemente se determinó que la acción de blanqueo de catalizadores de blanqueo del grupo de las sales de metal de transición y complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo aumentarse mediante la adición de copolímeros que contienen ácido modificados de manera hidrófoba.

Un objeto preferente de esta solicitud es por tanto un agente de lavado de la vajilla a máquina libre de fosfato, que contiene sustancia soporte, agente blanqueador, tensioactivo no iónico, así como además

a) copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

ii) monómeros de fórmula general $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-X-R}^4$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan -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 saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

b) fosfonato

c) citrato

d) catalizador de blanqueo seleccionado del grupo de las sales de metal de transición y complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo.

Algunas otras formulaciones a modo de ejemplo para agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato preferentes de este tipo pueden deducirse de la siguiente tabla:

Sustancia constitutiva	Formulación 1 [% en peso]	Formulación 2 [% en peso]	Formulación 3 [% en peso]	Formulación 4 [% en peso]
Citrato	del 5 al 60	del 10 al 55	del 15 al 50	del 15 al 50
Percarbonato de sodio	del 1 al 20	del 2 al 15	del 4 al 10	del 4 al 10
Catalizador de blanqueo	del 0,01 al 3	del 0,02 al 2	del 0,02 al 2	del 0,02 al 1
Copolímero ¹	del 0,1 al 30	del 0,5 al 25	del 1,0 al 20	del 1,0 al 20
Fosfonato	del 0,5 al 10	del 0,5 al 10	del 0,5 al 5	del 0,5 al 2
Tensioactivo no iónico	del 1 al 10	del 2 al 8	del 2 al 8	del 3 al 6
Misceláneos	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100
¹ copolímero que comprende i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico ii) otros monómeros no ionógenos				

Los agentes de acuerdo con la invención contienen además tensioactivos. Al grupo de los tensioactivos pertenecen los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos catiónicos y los tensioactivos anfóteros.

5 Se prefieren de acuerdo con la invención agentes de lavado de la vajilla a máquina, caracterizado por que éstos contienen tensioactivo(s) no iónico(s) en cantidades del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso y en particular del 3 al 6 % en peso.

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

15 También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alquil-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.

20 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.

25 Como tensioactivos preferentes se usan tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil. Con especial preferencia contienen los agentes de lavado o de limpieza, en particular agentes de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina, tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren, sin embargo, etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol graso de sebo o alcohol oleílico, y en promedio de 2 a 8 mol de OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen por ejemplo alcoholes 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.

40 Con especial preferencia se usan por tanto tensioactivos no iónicos etoxilados, que se obtuvieron a partir de monohidroalcanoles C₆₋₂₀ o alquilfenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 mol, preferentemente más de 15 mol y en particular más de 20 mol óxido de etileno por mol de alcohol. Un tensioactivo no iónico especialmente preferente se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀),

preferentemente un alcohol C₁₈ y al menos 12 mol, preferentemente al menos 15 mol y en particular al menos 20 mol de óxido de etileno. Entre éstos se prefieren especialmente los denominados "etoxilatos de intervalo estrecho".

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

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

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

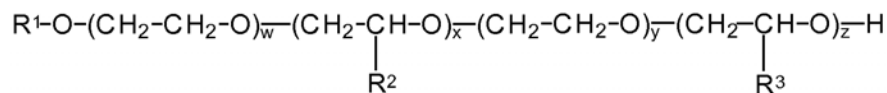
Los tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, de manera especialmente preferente del grupo de los alcoholes alcoxilados de manera mixta y en particular del grupo de los tensioactivos no iónicos de OE-OA-OE, se usan igualmente con especial preferencia.

El tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente tiene preferentemente unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente constituyen aquellas unidades de OP hasta el 25 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferentes son monohidroxicanolos o alquifenoles etoxilados, que presentan adicionalmente copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o alquifenol de tales moléculas de tensioactivo no iónico constituye a este respecto preferentemente más del 30 % en peso, de manera especialmente preferente más del 50 % en peso y en particular más del 70 % en peso de la masa molar total de tales tensioactivos no iónicos. Los agentes preferentes están caracterizados porque éstos contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno en la molécula constituyen hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico.

Los tensioactivos que van a usarse preferentemente proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos formados con una estructura más compleja tales como tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (OP/OE/OP). Tales tensioactivos no iónicos de (OP/OE/OP) se caracterizan además por buen control de formación de espuma.

Otros tensioactivos no iónicos que van a usarse con especial preferencia con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente contienen del 40 % al 70 % de una combinación de polímeros de bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene el 75 % en peso de un copolímero de bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 mol de óxido de etileno y 44 mol de óxido de propileno y el 25 % en peso de un copolímero de bloque de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

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



en la que R¹ representa un resto alquilo o alquenilo C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o bien 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.

Los tensioactivos no iónicos preferentes de la fórmula mencionada anteriormente pueden prepararse mediante procedimientos conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxido de etileno o alquilenos. El resto R¹ en la fórmula mencionada anteriormente puede variar dependiendo del origen del alcohol. Si se usan fuentes nativas, el resto R¹ presenta un número par de átomos de carbono y está por regla general no ramificado, prefiriéndose los restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol

graso de coco, de palma, de sebo o alcohol oleílico. Los alcoholes accesibles a partir de fuentes sintéticas son por ejemplo los alcoholes de Guerbet o restos ramificados con metilo en la posición 2 o bien lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos de oxoalcohol. Independientemente del tipo del alcohol usado para la preparación de los tensioactivos no iónicos contenidos en los agentes se prefieren tensioactivos no iónicos en los que R^1 en la fórmula mencionada anteriormente representa un resto alquilo con 6 a 24, preferentemente de 8 a 20, de manera especialmente preferente de 9 a 15 y en particular de 9 a 11 átomos de carbono.

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

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

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

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

Se prefieren especialmente tensioactivos de fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de éstos, R^2 designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de éstos y x representa valores entre 0,5 y 1,5 así como y representa un valor de al menos 15.

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

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

Otros tensioactivos no iónicos que pueden usarse preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_lOR^2$, en la que R^1 y R^2 representan restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y l representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor x es ≥ 2 , puede ser distinto cada R^3 en la fórmula anterior $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_lOR^2$. R^1 y R^2 son preferentemente restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 se prefieren especialmente H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferentes para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Tal como se ha descrito anteriormente, cada R^3 en la fórmula anterior puede ser distinto, en el caso de que sea $x \geq 2$. Mediante esto puede variarse la unidad de óxido de alquileo en los corchetes. Si x representa por ejemplo 3, puede seleccionarse el resto R^3 para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$) que pueden unirse en cualquier orden, por ejemplo (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor 3 para x se ha seleccionado en este caso a modo de ejemplo y puede ser

superior a esto, aumentando la anchura de variación con valores de x crecientes e incluyéndose por ejemplo un gran número de grupos (OE), combinado con un bajo número de grupos (OP), o a la inversa.

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

Las longitudes de cadena de C indicadas así como los grados de etoxilación o grados de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente representan valores promedio estadísticos, que pueden ser para un producto especial un número entero o un número quebrado. Debido a los procedimientos de preparación, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas no están constituidos en la mayoría de los casos por un representante individual, sino por mezclas, de manera que pueden resultar tanto para las longitudes de cadena de C como también para los grados de etoxilación o grados de alcoxilación valores promedio y números quebrados que se deducen de esto.

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

Se prefieren de acuerdo con la invención agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que contienen sustancia soporte, agente blanqueador, tensioactivo no iónico en cantidades del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso y en particular del 3 al 6 % en peso, así como además

a) copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

ii) 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 representan -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 saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbonos

b) fosfonato,

conteniendo éste como sustancia soporte ácidos policarboxílicos.

Si se usan tensioactivos aniónicos como parte constituyente de agentes de lavado de la vajilla a máquina, entonces asciende su cantidad, con respecto al peso total de los agentes, preferentemente a menos del 4 % en peso, preferentemente a menos del 2 % en peso y de manera muy especialmente preferente a menos del 1 % en peso. Se prefieren en particular agentes de lavado de la vajilla a máquina que no contienen tensioactivos aniónicos.

En lugar de los tensioactivos mencionados o en unión con éstos pueden usarse también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

En resumen se prefieren especialmente las siguientes formulaciones de contexto debido a sus resultados de limpieza y abrillantamiento sobresalientes:

agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que contienen sustancia soporte, del 2 al 15 % en peso de percarbonato de sodio, del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico, así como además

a) copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

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

b) fosfonato,

conteniendo éstos como sustancia soporte ácidos policarboxílicos, así como agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que contienen del 10 al 50 % en peso de citrato, del 2 al 15 % en peso de percarbonato de sodio, del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico, así como además

a) copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

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

b) fosfonato.

Han resultado especialmente eficaces, en relación a los resultados de limpieza y abrillantamiento óptimos así como una inhibición de formación de capa óptima, los agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención preferentes, en los que la proporción en peso del copolímero a) asciende a del 4 al 18 % en peso, preferentemente a del 6 al 15 y en particular a del 6 al 12 % en peso.

Los agentes de lavado de la vajilla a máquina en los que la proporción en peso del fosfonato b) asciende a del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente a del 0,5 al 5 % en peso y en particular a del 0,5 al 2 % en peso, presentan igualmente resultados de limpieza y abrillantamiento especialmente buenos y por este motivo se prefieren de acuerdo con la invención.

Se prefieren muy especialmente, por tanto, agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que contienen

a) del 6 al 15 % en peso de copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

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

b) del 0,5 al 5 % en peso de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico

c) del 10 al 50 % en peso de citrato

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

e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico.

En otra forma de realización preferente comprenden los copolímeros a) además de los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico además monómeros iónicos y 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 representan -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 saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

Se prefieren de acuerdo con la invención agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que contienen sustancia soporte, agente blanqueador, tensioactivo no iónico, así como además

a) copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

ii) otros monómeros iónicos

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

b) fosfonato,

conteniendo éstos como sustancia soporte ácidos policarboxílicos.

Con especial preferencia, éstos comprenden terpolímeros como monómeros que contienen grupos carboxilo.

En una última forma de realización preferente contienen los copolímeros además de al menos un monómero que contiene grupos ácido sulfónico además un monómero que contiene grupos carboxilo y como monómeros no iónicos correspondientes 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 representan -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 saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

En resumen se prefieren agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que además de sustancia soporte, agente blanqueador y tensioactivo no iónico contienen además

a) copolímero que comprende

- i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros que contienen grupos carboxilo
- iii) 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 representan -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 saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

b) fosfonato,

conteniendo éstos como sustancia soporte ácidos policarboxílicos.

Los agentes de lavado de la vajilla a máquina preferentes, que contienen terpolímeros son en particular: agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que contienen

a) del 6 al 15 % en peso de copolímero que comprende

- i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- ii) monómeros que contienen grupos carboxilo
- iii) 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 representan -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 saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

- b) del 0,5 al 5 % en peso de fosfonato
- c) del 10 al 50 % en peso de citrato
- d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato de sodio
- e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico

Además de las sustancias constitutivas descritas anteriormente tal como sustancia soporte, el agente blanqueador, el tensioactivo no iónico, el copolímero a) y el fosfonato contienen los agentes de lavado de la vajilla a máquina preferentes otras sustancias constitutivas, preferentemente principios activos del grupo de los polímeros, de las enzimas, de los inhibidores de la corrosión, sustancias aromáticas o colorantes.

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

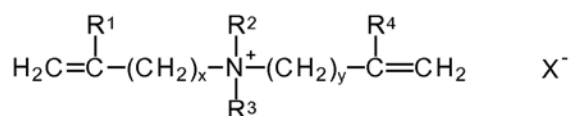
Los "polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención son polímeros que llevan una carga positiva en la molécula de polímero. Ésta puede realizarse por ejemplo mediante agrupaciones de (alquil)amonio que se encuentran en la cadena polimérica u otros grupos cargados de manera positiva. Los 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.

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.

Los agentes de lavado o de limpieza preferentes, en particular los agentes de lavado de la vajilla a máquina preferentes, están caracterizados por que éstos contienen un polímero a) que presenta unidades monoméricas de fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en la que cada resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 independientemente entre sí se selecciona de hidrógeno, grupo hidroxilo derivatizado, grupos alquilo C_{1-30} lineales o ramificados, arilo, grupos alquilo C_{1-30} lineales o ramificados sustituidos con arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos heteroatómicos con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternario o al menos un grupo amino con una carga positiva en el intervalo parcial del intervalo de pH de 2 a 11, o sales de los mismos, con la condición de que al menos un resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 sea un grupo orgánico heteroatómico con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternario o al menos un grupo amino con una carga positiva.

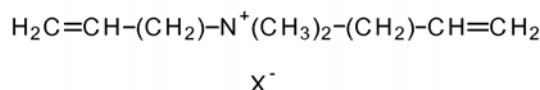
En el contexto de la presente solicitud, los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferentes contienen como unidad monomérica un compuesto de fórmula general



en la que R^1 y R^4 independientemente entre sí representan H o un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono; R^2 y R^3 independientemente entre sí representan un grupo alquilo, hidroxialquilo, o aminoalquilo, en el que el resto alquilo es lineal o ramificado y presenta entre 1 y 6 átomos de carbono, tratándose preferentemente de un grupo metilo; x e y independientemente entre sí representan números enteros entre 1 y 3. X representa un contraion, preferentemente un contraion del grupo cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato, metosulfato, laurilsulfato, dodecylbencenosulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas.

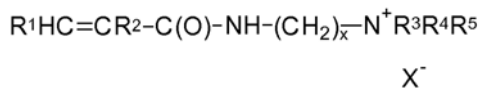
Los restos R^1 y R^4 preferentes en la fórmula mencionada anteriormente se seleccionan de $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$ y $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

Se prefieren muy especialmente polímeros que presenten una unidad monomérica catiónica de la fórmula general mencionada anteriormente, en la que R^1 y R^4 representan H, R^2 y R^3 representan metilo y x e y respectivamente son 1. La correspondiente unidad monomérica de fórmula



se designa en el caso de X^- cloruro también como DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

Otros polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferentes contienen una unidad monomérica de fórmula general



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 independientemente entre sí representan un resto alquilo o hidroxialquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente representan un resto alquilo lineal o ramificado seleccionado de $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, y $-(CH_2CH_2-O)_nH$ y x representa un número entero entre 1 y 6.

Se prefieren muy especialmente en el contexto de la presente solicitud polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de la fórmula general mencionada anteriormente, en la que R^1 representa H y R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan metilo y x representa 3. Las correspondientes unidades monoméricas de fórmula



se designan en el caso de X^- cloruro también como MAPTAC (cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio).

De acuerdo con la invención se usan preferentemente polímeros que contienen como unidades monoméricas sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

Los polímeros anfóteros mencionados anteriormente presentan no solo grupos catiónicos, sino también grupos aniónicos o unidades monoméricas. Las unidades monoméricas aniónicas de este tipo proceden por ejemplo del grupo de los carboxilatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de los fosfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de los sulfatos lineales o ramificados, saturados o insaturados o de los sulfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados. Las unidades monoméricas preferentes son el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el ácido (dimetil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotonico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico o los ácidos alilfosfónicos.

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/ácido metilmetacrílico/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.

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.

Se prefieren además polímeros anfóteros que además de uno o varios monómeros aniónicos comprenden como monómeros catiónicos cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio y cloruro de dimetil(dialil)amonio.

Los polímeros anfóteros especialmente preferentes proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/(met)acrilato de alquilo así como sus sales alcalinas y de amonio. En particular se prefieren polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/(met)acrilato de alquilo así como sus sales alcalinas y de amonio.

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

- 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;
- 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.

Los agentes de lavado o de limpieza 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 agente de lavado o de limpieza. Se prefieren en el contexto de la presente solicitud sin embargo aquellos agentes de lavado o de limpieza, 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 a entre el 0,01 y el 6 % en peso, preferentemente a entre el 0,01 y el 4 % en peso, de manera especialmente preferente a entre el 0,01 y el 2 % en peso y en particular a entre el 0,01 y el 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de lavado o de la vajilla a máquina.

Para el aumento de la potencia de lavado o bien de limpieza de los agentes de lavado o de limpieza 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 agentes de lavado o de limpieza que pueden usarse preferentemente de manera correspondiente. Los agentes de

lavado o de limpieza 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.

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

10 Ejemplos de amilasas que pueden usarse de acuerdo con la invención son las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los desarrollos posteriores de las amilasas mencionadas anteriormente mejorados para su uso en agentes de lavado y de limpieza. Además han de destacarse para este fin las α -amilasas de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

15 De acuerdo con la invención pueden usarse además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, sin embargo también para generar *in situ* perácidos a partir de precursores adecuados. A esto pertenecen por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originariamente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o desarrolladas posteriormente, en particular aquéllas con el intercambio de aminoácido D96L. Además pueden usarse por ejemplo las cutinasas, que se han aislado originariamente de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Pueden usarse además lipasas, o cutinasas, cuyas enzimas de partida se han aislado originariamente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

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

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

35 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.

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

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

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

60 Preferentemente se usan una o varias enzimas y/o preparaciones de enzimas, preferentemente preparaciones de proteasa sólidas y/o preparaciones de amilasa, en cantidades del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 5 % en peso y en particular del 0,4 % al 5 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente que contiene enzimas.

Se prefieren muy especialmente, por tanto, agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que contienen

a) del 6 al 15 % en peso de copolímero que comprende

- i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- ii) 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 representan -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 saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono

b) del 0,5 al 5 % en peso de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico

c) del 10 al 50 % en peso de citrato

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

e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico

f) del 1,0 al 6 % en peso de enzima,

así como

agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato, que contienen

a) del 6 al 15 % en peso de copolímero que comprende

- i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

- ii) monómeros que contienen grupos carboxilo de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 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 -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o representa -COOH o -COOR⁴, siendo R^4 un resto de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono

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

b) del 0,5 al 5 % en peso de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico

c) del 10 al 50 % en peso de citrato

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

e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico

f) del 1,0 al 6 % en peso de enzima.

Algunas formulaciones a modo de ejemplo para agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato preferentes pueden deducirse de las siguientes tablas:

Sustancia constitutiva	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
citrato	del 5 al 60	del 10 al 55	del 15 al 50	del 15 al 50
percarbonato de sodio	del 1 al 20	del 2 al 15	del 4 al 10	del 4 al 10
enzima	del 0,1 al 6	del 0,2 al 5	del 0,4 al 5	del 0,4 al 5
copolímero ¹	del 0,1 al 30	del 0,5 al 25	del 1,0 al 20	del 1,0 al 20
fosfonato	del 0,5 al 10	del 0,5 al 10	del 0,5 al 5	del 0,5 al 2
tensioactivo no iónico	del 1 al 10	del 2 al 8	del 2 al 8	del 3 al 6
misceláneos	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100
Sustancia constitutiva	Formulación 9 [% en peso]	Formulación 10 [% en peso]	Formulación 11 [% en peso]	Formulación 12 [% en peso]
citrato	del 5 al 60	del 10 al 55	del 15 al 50	del 15 al 50
carbonato/hidrogenocarbonato	del 2 al 40	del 2 al 40	del 2 al 40	del 2 al 40
silicato	del 0 al 15	del 0 al 15	del 0 al 15	del 0,1 al 10
fosfonato	del 0 al 14	del 0 al 14	del 0 al 14	del 2 al 8
percarbonato de sodio	del 1 al 20	del 2 al 15	del 4 al 10	del 4 al 10
catalizador de blanqueo	del 0,01 al 3	del 0,02 al 2	del 0,02 al 2	del 0,02 al 1
copolímero ¹	del 0,1 al 30	del 0,5 al 25	del 1,0 al 20	del 1,0 al 20
fosfonato	del 0,5 al 10	del 0,5 al 10	del 0,5 al 5	del 0,5 al 2
tensioactivo no iónico	del 1 al 10	del 2 al 8	del 2 al 8	del 3 al 6

(continuación)

Sustancia constitutiva	Formulación 5 [% en peso]	Formulación 6 [% en peso]	Formulación 7 [% en peso]	Formulación 8 [% en peso]
enzima	del 0,1 al 6	del 0,2 al 5	del 0,4 al 5	del 0,4 al 5
misceláneos	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100
1 copolímero que comprende i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico ii) otros monómeros no ionógenos				

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.

El espectro de las sales de cinc preferentes de acuerdo con la invención, preferentemente de ácidos orgánicos, de manera especialmente preferente de ácidos carboxílicos orgánicos, llega desde sales que son difícilmente solubles en agua o no son solubles en agua, o sea presentan una solubilidad por debajo de 100 mg/l, preferentemente por debajo de 10 mg/l, en particular por debajo de 0,01 mg/l, hasta aquellas sales que en agua presentan una solubilidad por encima de 100 mg/l, preferentemente por encima de 500 mg/l, de manera especialmente preferente por encima de 1 g/l y en particular por encima de 5 g/l (todas las solubilidades a 20 °C de temperatura del agua). Al primer grupo de sales de cinc pertenecen por ejemplo el citrato de cinc, el oleato de cinc y el estearato de cinc, al grupo de las sales de cinc solubles pertenecen por ejemplo el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

Con especial preferencia se usa como inhibidor de la corrosión de vidrio al menos una sal de cinc de un ácido carboxílico orgánico, de manera especialmente preferente una sal de cinc del grupo estearato de cinc, oleato de cinc, gluconato de cinc, acetato de cinc, lactato de cinc y citrato de cinc. También se prefieren ricinoleato de cinc, abietato de cinc y oxalato de cinc.

En el contexto de la presente invención, el contenido en sal de cinc en agentes de lavado o de limpieza 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.

Los inhibidores de la corrosión sirven para la protección del material a lavar o de la máquina, teniendo una especial importancia en el campo del lavado a máquina de la vajilla especialmente agentes protectores de la plata. Pueden usarse las sustancias conocidas del estado de la técnica. En general pueden usarse sobre todo agentes protectores de plata seleccionados del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de metales de transición. Pueden usarse de manera especialmente preferente benzotriazol y/o alquilaminotriazol. De acuerdo con la invención preferentemente se usan 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles o bien sus sales fisiológicamente compatibles, usándose estas sustancias con especial preferencia en una concentración del 0,001 al 10 % en peso, preferentemente del 0,0025 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 0,04 % en peso.

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.

Estas sustancias que debido a su acción se designa también como agentes "disgregantes", aumentan su volumen con la entrada de agua, aumentando por un parte el volumen propio (hinchamiento), pudiéndose generar por otra partes también una presión a través de la liberación de gases, que puede disgregar el comprimido en partículas más pequeñas. Los coadyuvantes de disgregación bien conocidos son por ejemplo sistemas de carbonato/ácido cítrico, pudiéndose usar también otros ácidos orgánicos. Los coadyuvantes de disgregación de hinchamiento son por ejemplo polímeros sintéticos tal como polivinilpirrolidona (PVP) o polímeros naturales o bien sustancias naturales modificadas tal como celulosa y almidón y sus derivados, alginatos o derivados de caseína.

Preferentemente se usan 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 agentes de disgregación preferentes se usan agentes de disgregación a base de celulosa, de modo que los agentes de lavado o de limpieza preferentes contienen un agente de disgregación a base de celulosa de este tipo en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso y en particular del 4 al 6 % en peso. La celulosa usada como coadyuvantes de disgregación se usa preferentemente no en forma finamente dividida, sino

que antes del mezclado se transfiere a las mezclas previas que van a prensarse en una forma más gruesa, por ejemplo de manera granulada o compactada. Los tamaños de partícula de tales agentes de disgregación se encuentran en la mayoría de los casos por encima de 200 μm , preferentemente en al menos el 90 % en peso entre 300 y 1600 μm y en particular en al menos el 90 % en peso entre 400 y 1200 μm .

Los coadyuvantes de disgregación preferentes, preferentemente un coadyuvante de disgregación a base de celulosa, preferentemente en forma granular, cogramulada o compactada, están contenidos en los agentes que contienen agentes 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 agentes de disgregación.

De acuerdo con la invención preferentemente pueden usarse además adicionalmente sistemas efervescentes que desarrollan gases como coadyuvante de disgregación de comprimidos. El sistema efervescente que desarrolla gases puede estar constituido por una única sustancia que libera un gas al contacto con el agua. Entre estos compuestos puede mencionarse en particular el peróxido de magnesio, que al contacto con el agua libera oxígeno. Los sistemas efervescentes preferentes están constituidos sin embargo al menos por dos partes constituyentes que reaccionan entre sí con formación de gases, por ejemplo por carbonato y/o hidrogenocarbonato de metal alcalino así como un agente de acidificación que es adecuado para liberar dióxido de carbono de las sales de metal alcalino en solución acuosa. Como agentes de acidificación que liberan dióxido de carbono de las sales alcalinas en solución acuosa, pueden usarse por ejemplo ácido bórico así como hidrogenosulfatos de metal alcalino, dihidrogenofosfatos de metal alcalino y otras sales inorgánicas. Preferentemente se usan, sin embargo, agentes de acidificación orgánicos, siendo el ácido cítrico un agente de acidificación especialmente preferente. Se prefieren agentes de acidificación en el sistema efervescente del grupo de los ácidos di-, tri- y oligocarboxílicos orgánicos o bien mezclas.

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.

Las sustancias aromáticas pueden procesarse directamente, sin embargo puede ser también ventajoso aplicar las sustancias aromáticas sobre vehículos que proporcionan aroma duradero mediante una liberación de aroma más lenta. Como tales materiales de vehículo han dado buen resultado por ejemplo ciclodextrinas, pudiéndose revestir los complejos de ciclodextrina-perfume adicionalmente aún con otros coadyuvantes.

Los colorantes preferentes, cuya selección no proporciona ningún tipo de dificultad para el experto, tienen una alta estabilidad en almacenamiento e insensibilidad frente a las demás sustancias constitutivas de los agentes y frente a la luz así como no tienen ninguna sustantividad marcada frente a los sustratos que van a tratarse con los agentes que contienen colorante, tales como por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica o vajilla de plástico para no teñir éstos.

Los agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención pueden encontrarse de manera confeccionada en forma sólida o líquida, sin embargo por ejemplo también como combinación de formas de presentación sólidas y líquidas.

Como formas de presentación sólidas son adecuados en particular polvos, granulados, materiales extruidos o 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 agentes de lavado de la vajilla a máquina con una, dos, tres o cuatro fases. Se prefieren especialmente agentes de lavado de la vajilla 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 los estados de agregado iguales o distintos. Se prefieren en particular agentes de lavado de la vajilla 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 líquida.

Los agentes de lavado de la vajilla 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.

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 y en particular a entre 15 y 25 ml.

Los agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención, en particular las unidades de dosificación fabricadas previamente presentan con especial preferencia una envoltura soluble en agua

Es objeto de la presente solicitud además un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, usando agentes de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención, en el que los agentes de lavado de la vajilla a máquina se dosifican preferentemente 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 de la máquina lavavajillas en el espacio interior de la máquina lavavajillas. En el transcurso del procedimiento de limpieza no se dosifica preferentemente ningún agente desendurecedor del agua adicional y ningún abrillantador adicional en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Tal como se ha descrito anteriormente, se caracterizan los agentes de acuerdo con la invención en comparación con agentes de lavado de la vajilla a máquina convencionales por una acción de abrillantamiento mejorada. El uso de un agente de lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención como agente abrillantador durante el lavado de la vajilla a máquina es por tanto otro objeto de la presente solicitud.

Ejemplos

En un primer ensayo de limpieza se lavó vajilla ensuciada en una máquina lavavajillas con 21 g de un agente de lavado de la vajilla a máquina que contiene fosfato habitual en el comercio V1 o bien 21 g de los tres agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato V2, V3 y E1 con una dureza del agua de 21 °dH.

La composición de los agentes de lavado de la vajilla usados puede deducirse de la siguiente tabla:

Materia prima	V1	V2	V3	E1
Fosfato	33	--	--	--
Citrato	--	23	23	23
MGDA	--	8,0	8,0	8,0
Copolímero ¹	12,0	12,0	--	12,0
HEDP	2,0	--	2,0	2,0
Carbonato de sodio	28,0	28,0	28,0	28,0
Percarbonato de sodio	10,0	10,0	10,0	10,0
TAED	2,4	2,4	2,4	2,4
Proteasa/amilasa	4,0	4,0	4,0	4,0
Tensioactivo no iónico	5,0	5,0	5,0	5,0
Misceláneos	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100

¹ copolímero que contiene grupos ácido sulfónico

El aspecto total del material a lavar se evaluó por medio de la escala de valoración expuesta a continuación. Los resultados están indicados en la siguiente tabla (Los valores indicados se obtienen como resultado de valores medios de 3 ensayos):

	V1	V2	V3	E1
Resultado de limpieza	8,1	6,9	7,5	8,2

Escala de valoración de limpieza: 10 = ninguna suciedad a 0 = fuerte suciedad (valor medio de 7 suciedades específicas)

En un segundo ensayo para la determinación de la formación de capa se lavó la vajilla no ensuciada en una máquina lavavajillas accionada de manera continua con 21 g de un agente de lavado de la vajilla a máquina que contiene fosfato habitual en el comercio V1 o bien 21 g de los tres agentes de lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato V2, V3 y E1 con una dureza del agua de 21 °dH.

El aspecto total del material a lavar se evaluó por medio de la escala de valoración expuesta a continuación. Los resultados están indicados en la siguiente tabla (Los valores indicados se obtienen como resultado de valores medios de 3 ensayos):

	V1	V2	V3	E1
Formación de capa	Porcelana 3,5 Plástico 4,2	Porcelana 1,0 Plástico 1,0	Porcelana 2,5 Plástico 3,0	Porcelana 3,0 Plástico 4,5
Escala de valoración de formación de capa: 10 = ninguna formación de capa a 0 = fuerte formación de capa				

REIVINDICACIONES

1. Agente de lavado de la vajilla a máquina libre de fosfato, que contiene sustancia soporte, agente blanqueador, tensioactivo no iónico, así como además

a) copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

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

b) fosfonato,

caracterizado por que éste contiene como sustancia soporte ácidos policarboxílicos.

2. Agente de lavado de la vajilla a máquina según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción en peso del copolímero a) asciende a del 4 al 18 % en peso, preferentemente del 6 al 15 y en particular del 6 al 12 % en peso.

3. Agente de lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción en peso del fosfonato b) asciende a del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente a del 0,5 al 5 % en peso y en particular a del 0,5 al 2 % en peso.

4. Agente de lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el caso del fosfonato se trata de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP).

5. Agente de lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que éste contiene del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso y en particular del 15 al 40 % en peso de citrato.

6. Agente de lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que éste contiene del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso y en particular del 4 al 12 % en peso de percarbonato de sodio.

7. Agente de lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que éste contiene el tensioactivo no iónico en cantidades del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso y en particular del 3 al 6 % en peso.

8. Agente de lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene

a) del 6 al 15 % en peso de copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

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

b) del 0,5 al 5 % en peso de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico

c) del 10 al 50 % en peso de citrato

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

e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico.

9. Agente de lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene

a) del 6 al 15 % en peso de copolímero que comprende

i) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico

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

carbono

- b) del 0,5 al 5 % en peso de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico
- c) del 10 al 50 % en peso de citrato
- 5 d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato de sodio
- e) del 2 al 8 % en peso de tensioactivo no iónico
- f) del 1,0 al 6 % en peso de enzima

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

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