

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 073**

51 Int. Cl.:

C11D 3/36 (2006.01)

C11D 3/18 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2013 PCT/EP2013/061353**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182508**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2013 E 13727587 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2859078**

54 Título: **Detergentes para lavadoras de vajillas**

30 Prioridad:

06.06.2012 DE 102012209506

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

07.04.2020

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

MUSSMANN, NINA;

EITING, THOMAS;

KROPF, CHRISTIAN;

BENDA, KONSTANTIN y

BASTIGKEIT, THORSTEN

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 2 753 073 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

Detergentes para lavadoras de vajillas

5 El presente documento describe detergentes para lavadoras de vajillas, que están presentes preferiblemente como cuerpos moldeados, así como procedimientos automáticos para el lavado de vajillas usando estos detergentes para lavadoras de vajillas, así como el uso de estos detergentes para lavadoras de vajillas para la eliminación de suciedades así como para la inhibición de películas en el lavado automático de vajillas.

10 Los detergentes para lavadoras de vajillas están disponibles para el consumidor en una multiplicidad de formas de oferta. Aparte de los detergentes líquidos tradicionales para lavado manual de vajillas, con la difusión de máquinas para el lavado doméstico de vajillas, los detergentes para lavado automático de vajillas han ganado en particular una gran importancia. Los hoy comunes detergentes para lavado automático de vajillas contienen por regla general ingredientes que tienen fósforo, en particular fosfatos y/o fosfonatos, que son usados en los agentes como

15 materiales estructurales. Los detergentes libres de fosfato para lavadoras de vajillas son divulgados en los documentos GB 1470400 A, US 4092348 A y US 3459670 A. En el documento GB 1331665 A se divulgan mezclas de materiales estructurales para detergentes, con una cantidad reducida de fosfato. El documento EP 0748864 A1 divulga limpiadores líquidos y parcialmente libres de fosfatos para tipos especiales de superficie. En el documento DE 102007019457 A1 se divulga un detergente para lavado automático de vajillas que tiene fósforo, que puede

20 contener de modo opcional policarboxilatos. El documento EP 0892040 A2 describe composiciones que forman quelatos, que contienen ácidos policarboxílicos de una fórmula determinada.

Puesto que los ingredientes que tienen fósforo son vistos como dañinos para el medio ambiente y de modo correspondiente, por regulaciones legales, se espera una limitación del uso de ingredientes que tienen fósforo,

25 existe una necesidad por poner a disposición detergentes para lavadoras de vajillas, que representen también, sin ingredientes que tienen fósforo, un reemplazo equivalente para agentes hoy convencionales que tienen fósforo, en particular que contienen fosfonato y/o fosfato. Al respecto, un objetivo consistió en poner a disposición agentes libres de fosfato y/o fosfonato, que exhiban un poder limpiador equivalente a los correspondientes agentes que tienen fosfato y/o fosfonato. Otro objetivo consistió en poner a disposición agentes con una potencia secundaria

30 equivalente, en particular con una inhibición equivalente de formación de película. Para ello, estas propiedades mejoradas deberían ser alcanzadas preferiblemente también en operaciones de limpieza a baja temperatura, por consiguiente en procedimientos de limpieza con temperaturas de licor de lavado de 50°C o menos, y/o en procedimientos de limpieza de corta duración, en particular en procedimientos de limpieza con una duración menor a 60 minutos.

35 Este objetivo fue logrado mediante detergentes para lavadoras de vajillas, que de acuerdo con la reivindicación 1 contienen por lo menos un compuesto cíclico con por lo menos dos grupos carboxilato así como por lo menos una sustancia estructural y de 0,5 a 20 % en peso de fosfonato(s), en los que la sustancia estructural libre de fósforo es elegida de entre el grupo consistente en citrato, (hidrogeno)carbonato, MGDA (ácido metiloglicindiacético), GLDA (diacetato de ácido glutámico), ASDA (diacetato de ácido asparagínico), HEIDA (hidroxietiliminodiacetato), IDS (iminodisuccinato) y EDDS (etilendiamindisuccinato) y mezclas de ellos.

Entonces de acuerdo con la invención se estableció de manera sorprendente, que el poder de limpieza de detergentes para lavadoras de vajillas, que contienen una sustancia estructural libre de fósforo, puede ser elevado

45 mediante la adición de compuestos cíclicos, que contienen por lo menos dos grupos carboxilato.

Por ello, un primer objetivo de la presente invención son detergentes para lavadoras de vajillas, que de acuerdo con la reivindicación 1 contienen por lo menos un compuesto cíclico con por lo menos dos grupos carboxilato así como por lo menos una sustancia estructural libre de fósforo y de 0,5 a 20 % en peso de fosfonato(s), en los que la sustancia estructural libre de fósforo es elegida de entre el grupo consistente en citrato, (hidrogeno)carbonato,

50 MGDA (ácido metiloglicindiacético), GLDA (diacetato de ácido glutámico), ASDA (diacetato de ácido asparagínico), HEIDA (hidroxietiliminodiacetato), IDS (iminodisuccinato) y EDDS (etilendiamindisuccinato) y mezclas de ellos.

El detergente para lavadoras de vajillas es con ello preferiblemente un detergente sólido para lavadoras de vajillas. Se entiende con ello por un "detergente sólido para lavadoras de vajillas" un detergente para lavadoras de vajillas, que a 25°C y una presión de 1 bar está presente en estado sólido de agregación.

En una forma preferida de realización, el detergente sólido para lavadoras de vajillas está presente en forma de un cuerpo moldeado, en particular un producto compactado, sobre todo un comprimido.

60 El compuesto cíclico, que comprende por lo menos dos grupos carboxilato, puede ser en particular un compuesto alicíclico, uno bicíclico o uno heterocíclico saturado.

El compuesto alicíclico es preferiblemente ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano o cicloheptano, en particular preferiblemente es ciclopropano, ciclobutano o ciclopentano, en particular muy preferiblemente es ciclopentano.

El compuesto heterocíclico saturado es preferiblemente tetrahidrofurano.

El compuesto bicíclico es preferiblemente biciclo[2.2.1]heptano o biciclo[2.2.2]octano.

- 5 El compuesto cíclico comprende por lo menos dos grupos carboxilato, preferiblemente por lo menos tres grupos carboxilato, en particular por lo menos cuatro grupos carboxilato.

En una forma de realización de acuerdo con la invención preferida en particular, el compuesto cíclico comprende cuatro grupos carboxilato.

- 10 Un compuesto de acuerdo con la invención muy particularmente preferido es el ciclopentano-tetracarboxilato.

De acuerdo con la invención, el compuesto "carboxilato" comprende, aparte de la forma aniónica, también la forma hidrogenada del carboxilato, por consiguiente los grupos ácido carboxílico. Además, bajo el concepto "carboxilato" se entienden de acuerdo con la invención también grupos anhídrido de ácido carboxílico. Para ello, la formación de los grupos anhídrido puede ocurrir en particular mediante grupos carboxilato adyacentes en la molécula.

- 15 De acuerdo con la invención, se prefiere que por lo menos dos, preferiblemente por lo menos tres, en particular preferiblemente por lo menos cuatro grupos carboxilato se encuentren en el mismo lado del compuesto cíclico, por consiguiente que estén dispuestos en configuración cis. En una forma de realización preferida en particular se encuentra para ello por lo menos 75 %, preferiblemente todos los grupos carboxilato al mismo lado del compuesto cíclico.

- 20 En este sentido, se prefieren compuestos cíclicos en los cuales dos de en total dos grupos carboxilato están dispuestos en configuración cis, tres de en total tres grupos carboxilato están dispuestos en configuración cis, tres o cuatro de en total cuatro grupos carboxilato están dispuestos en configuración cis, cuatro o cinco de en total cinco grupos carboxilato están dispuestos en configuración cis.

- 25 Así mismo, se prefiere que por lo menos dos de los grupos carboxilato, que se encuentran en el mismo lado del compuesto cíclico, sean inmediatamente adyacentes, por consiguiente estén dispuestos en posición orto.

- 30 En el sentido mencionado anteriormente, en el sentido de la presente invención los siguientes compuestos cíclicos representan en particular moléculas que van a ser usadas preferiblemente: 1c, 2c, 3c, 4c-ciclopentanotetracarboxilato, 1c, 2c, 3c, 4t-ciclopentanotetracarboxilato, 1c, 2c, 3t, 4t-ciclopentanotetracarboxilato, 1c, 2t, 3t, 4c-ciclopentanotetracarboxilato, tetrahidrofurano-2c, 3c, 4c, 5c-tetracarboxilato, tetrahidrofurano-2c, 3c, 4c, 5t-tetracarboxilato, tetrahidrofurano-2c, 3c, 4t, 5t-tetracarboxilato, tetrahidrofurano-2c, 3t, 4t, 5c-tetracarboxilato.

De acuerdo con la invención, se prefiere de modo muy particular el 1c, 2c, 3c, 4c-ciclopentanotetracarboxilato.

- 40 El compuesto cíclico que comprende por lo menos dos grupos carboxilato está presente en los agentes de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, en particular preferiblemente en una cantidad de 0,02 a 5 % en peso, en particular en una cantidad de 0,05 a 2 % en peso.

- 45 Como otro componente, los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas contienen una o varias sustancia(s) estructural(es) libre(s) de fósforo. La fracción en peso de la sustancia estructural libre de fósforo en el peso total de los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas, es preferiblemente 5 a 80 % en peso, en particular preferiblemente 15 a 75 % en peso y en particular 30 a 70 % en peso.

- 50 De acuerdo con la reivindicación, 1 las sustancias estructurales libres de fósforo son (hidrogeno)carbonatos, citratos, ácido metilglicindiacético (MGDA), diacetato de ácido glutámico (GLDA), diacetato de ácido asparagínico (ASDA), hidroxietiliminodiacetato (HEIDA), iminodisuccinato (IDS) y etilendiaminadisuccinato (EDDS)

- 55 En particular se prefiere el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferiblemente carbonato(s) alcalino(s), en particular preferiblemente carbonato de sodio, en cantidades de 2 a 30 % en peso, preferiblemente de 4 a 28 % en peso y en particular de 8 a 24 % en peso, referido en cada caso al peso del detergente para lavado automático de vajillas.

- 60 Como sustancias orgánicas coauxiliares de lavado se mencionan en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido asparagínico, poliacetales y dextrinas. A continuación se describen estas clases de sustancias.

- 65 Las sustancias estructurales orgánicas adecuadas son por ejemplo los ácidos policarboxílicos utilizables en forma del ácido libre y/o sus sales de sodio, en los que se entiende por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos, que portan más de una función ácido. Por ejemplo estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos,

ácido nitrilotriacético (NTA), así como mezclas de estos, en tanto no se objete un uso tal por razones ecológicas. Los ácidos libres poseen, aparte de su efecto auxiliar de lavado, típicamente también la propiedad de un componente ácido y sirven con ello también para el ajuste de un valor de pH bajo y suave de detergentes o agentes limpiadores. En particular se mencionan con ello ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de estos.

En particular, los detergentes preferidos de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas contienen como una de sus sustancias estructurales esenciales, citrato. Los detergentes para lavado automático de vajillas, caracterizados porque contienen 2 a 40 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso y en particular 7 a 20 % en peso de citrato, son preferidos de acuerdo con la invención.

Los citratos son usados preferiblemente en combinación con carbonatos y/o hidrogenocarbonatos. Por ello, los detergentes para lavado automático de vajillas preferidos se caracterizan por una combinación de sustancias estructurales de citrato y carbonato/hidrogenocarbonato.

Los detergentes para lavado automático de vajillas particularmente preferidos se caracterizan porque el detergente para lavadoras de vajillas contiene, aparte de citrato e (hidrogeno)carbonato por lo menos otra sustancia estructural libre de fósforo, en el que la otra sustancia estructural libre de fósforo es elegida preferiblemente de entre MGDA, GLDA, ASDA, HEIDA, IDS y EDDS, en particular preferiblemente de entre MGDA y GLDA, en la que la fracción en peso de las sustancias estructurales, referida al peso total del detergente para lavado automático de vajillas, es preferiblemente 5 a 80 % en peso, preferiblemente 15 a 75 % en peso y en particular 30 a 70 % en peso. La fracción % en peso del (hidrogeno)carbonato y citrato es con ello preferiblemente como se indicó anteriormente. La fracción % en peso de la otra sustancia estructural libre de fósforo, en particular de MGDA y/o GLDA, es preferiblemente 2 a 40 % en peso, en particular 5 a 30 % en peso, sobre todo 7 a 20 % en peso. La combinación de por lo menos tres sustancias estructurales del grupo mencionado anteriormente ha probado ser ventajosa para el poder de limpieza y ayuda de enjuague de detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas.

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

Son polímeros adecuados en particular poliacrilatos, que exhiben preferiblemente una masa molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su sobresaliente solubilidad, de este grupo pueden preferirse a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que exhiben masas molares de 2000 a 10000 g/mol, y en particular preferiblemente de 3000 a 5000 g/mol.

El contenido de los detergentes para lavado automático de vajillas en policarboxilatos (homo)poliméricos es preferiblemente 0,5 a 20 % en peso y en particular 3 a 10 % en peso.

Los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas pueden contener como sustancia estructural además silicatos cristalinos en forma de capas de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferiblemente de 1,9 a 4, en los que en particular se prefieren para x valores de 2, 3 o 4, y y representa un número de 0 a 33, preferiblemente de 0 a 20.

Son utilizables también silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferiblemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, los cuales tienen preferiblemente disolución lenta y exhiben propiedades secundarias.

En detergentes de acuerdo con la invención preferidos para lavado automático de vajillas, el contenido de silicatos, referido al peso total del detergente para lavado automático de vajillas, está limitado a cantidades por debajo de 10 % en peso, preferiblemente por debajo de 5 % en peso y en particular por debajo de 2 % en peso. En particular los detergentes de acuerdo con la invención preferidos para lavado automático de vajillas, son libres de silicato.

Como complemento a las sustancias estructurales mencionadas anteriormente los agentes de acuerdo con la invención pueden contener hidróxidos de metales alcalinos. Estos vehículos alcalinos son usados en los detergentes preferiblemente sólo en pequeñas cantidades, preferiblemente en cantidades por debajo de 10 % en peso, preferiblemente por debajo de 6 % en peso, preferiblemente por debajo de 5 % en peso, en particular preferiblemente entre 0,1 y 5 % en peso y en particular entre 0,5 y 5 % en peso, referidas en cada caso al peso total del detergente. Los detergentes alternativos para lavado automático de vajillas son libres de hidróxidos de metales alcalinos.

Los agentes de acuerdo con la invención contienen 0,5 a 20 % en peso de fosfonato(s). Los fosfonatos utilizables de acuerdo con la invención son elegidos preferiblemente de entre ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP); ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico) (EDTMP); ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP); ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP); ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC); ácido hexametildiaminotetra(metilenfosfónico) (HDTMP) y ácido nitrilotri(metilenfosfónico) (NTMP), en los que se usan

con particular preferencia ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP). El(los) fosfonato(s) es(son) usado(s) en los agentes de acuerdo con la invención en cantidades de 0,5 a 20 % en peso, en particular de 0,5 a 10 % en peso y sobre todo de 0,5 a 8 % en peso.

Los agentes de acuerdo con la invención son preferiblemente libres de fosfatos del modo más amplio posible. En detergentes de acuerdo con la invención preferidos para lavado automático de vajillas, el contenido de fosfatos, referido al peso total del detergente para lavado automático de vajillas, está limitado a cantidades por debajo de 10 % en peso, preferiblemente por debajo de 5 % en peso, en particular por debajo de 2 % en peso, sobre todo por debajo de 0,5 % en peso. Los detergentes de acuerdo con la invención preferidos en particular, para lavado automático de vajillas, están completamente libres de fosfato.

Además, en una forma preferida de realización, en general el contenido de sustancias estructurales que tienen fósforo, referido al peso total del detergente para lavado automático de vajillas, está limitado a cantidades por debajo de 10 % en peso, preferiblemente por debajo de 5 % en peso, en particular por debajo de 2 % en peso, sobre todo por debajo de 0,5 % en peso. Los detergentes preferidos en particular de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas están libres en general de sustancias estructurales que tienen fósforo.

En una forma preferida de realización, los detergentes de acuerdo con la invención para lavadoras de vajillas contienen como otro componente por lo menos una sal de zinc. Para ello la sal de zinc puede ser una sal orgánica o inorgánica de zinc. La sal de zinc que va a ser usada de acuerdo con la invención tiene preferiblemente una solubilidad en agua superior a 100 mg/l, preferiblemente superior a 500 mg/l, en particular preferiblemente superior a 1 g/l y en particular superior a 5 g/l (todas las solubilidades a temperatura del agua de 20°C). La sal inorgánica de zinc es elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en bromuro de zinc, cloruro de zinc, yoduro de zinc, nitrato de zinc y sulfato de zinc. La sal orgánica de zinc es elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en sales de zinc de ácidos orgánicos monoméricos o poliméricos, en particular del grupo de acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, formiato de zinc, lactato de zinc, gluconato de zinc, ricinoleato de zinc, abietato de zinc, valerato de zinc y p-toluenosulfonato de zinc. En una forma de realización de acuerdo con la invención preferida en particular, como sal de zinc se usa el acetato de zinc.

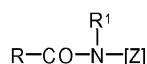
La sal de zinc está presente en detergentes de acuerdo con la invención para lavadoras de vajillas preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 3 % en peso, en particular preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 2 % en peso, en particular en una cantidad de 0,1 a 1 % en peso.

En una forma preferida de realización, el detergente de acuerdo con la invención para lavadoras de vajillas contiene por lo menos un tensioactivo no iónico. Como tensioactivos no iónicos pueden usarse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por los expertos. Como tensioactivos no iónicos son adecuados por ejemplo alquilglicósidos de la fórmula general $RO(G)_x$, en la cual R corresponde a un radical alifático primario, de cadena recta o ramificada con metilo, en particular en ramificada con metilo en la posición 2, con 8 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, preferiblemente representa glucosa. El grado x de oligomerización, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10; preferiblemente x está en 1,2 a 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónico usados preferiblemente, que son usados como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son los alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados, preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo.

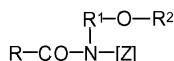
También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-cocoalquilo-N,N-dimetilamina y óxido de N-alquil sebo-N,N-dihidroxiethylamina, y las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos es preferiblemente no mayor a la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no mayor a la mitad de ellos.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácido polihidroxigraso de la fórmula,



en la cual R representa un radical acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^1 representa hidrógeno o un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un radical polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácido polihidroxigraso son sustancias conocidas, que usualmente pueden ser obtenidas mediante aminación reductora de un azúcar reductor, con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina y subsiguiente acilación con un ácido graso, un alquiléster de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácido polihidroxigraso pertenecen también compuestos de la fórmula



en la cual R representa un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R¹ representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R² representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo o un radical oxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en los que se prefiere radical alquilo C₁₋₄ o fenilo y [Z] representa un radical polihidroxialquilo lineal, cuya cadena alquilo esta sustituida con por lo menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados de estos radicales.

[Z] es obtenido preferiblemente mediante aminación reductora de un azúcar reductor, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos en N con alcoxi o en N con ariloxi pueden ser transformados mediante reacción con metilésteres de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador, en las amidas de ácido polihidroxigraso deseadas.

Como tensioactivos preferidos se usan tensioactivos no iónicos con débil formación de espuma. Con particular preferencia, los detergentes o agentes limpiadores, en particular detergentes para el lavado automático de vajillas, contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se usan preferiblemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios, con preferiblemente 8 a 18 átomos de C y en promedio 1 a 12 mol de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el radical alcohol puede ser lineal o preferiblemente ramificado con metilo en la posición 2 o en la mezcla puede contener radicales lineales y ramificados con metilo, así como están presentes usualmente en radicales oxoalcohol. En particular sin embargo se prefieren alcoholetoxilatos con radicales lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo o de oleilo, y en promedio 2 a 8 mol de EO por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen por ejemplo alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO o 4 EO, alcohol C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO o 8 EO, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de estos, como mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂ con 5 EO. El grado indicado de etoxilación representa valores promedio estadísticos, que para un producto especial pueden corresponder a un número entero o fraccionario. Los alcoholetoxilatos preferidos exhiben una distribución homóloga estrecha (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos, pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de ello son los alcoholes de grasa de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO.

Por ello, con particular preferencia, se usan notensioactivos etoxilados, que fueron obtenidos a partir de monohidroxialcanoles C₆₋₂₀ o alquilfenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 mol, preferiblemente más de 15 mol y en particular más de 20 mol de óxido de etileno por mol de alcohol. Un notensioactivo preferido en particular es obtenido a partir de un alcohol graso de cadena recta con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), preferiblemente un alcohol C₁₈ y por lo menos 12 mol, preferiblemente por lo menos 15 mol y en particular por lo menos 20 mol de óxido de etileno. Entre ellos, en particular se prefieren los denominados "etoxilatos de rango estrecho".

Con particular preferencia se usan además tensioactivos que contienen uno o varios alcoholes grasos de sebo con 20 a 30 EO en combinación con un antiespumante de silicona.

En particular se prefieren tensioactivos no iónico que exhiben un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Se prefiere(n) en particular el(los) tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de 20°C, preferiblemente por encima de 25°C, en particular preferiblemente entre 25 y 60°C y en particular entre 26,6 y 43,3°C.

Los tensioactivos no iónicos adecuados que exhiben puntos de fusión o de ablandamiento en el intervalo mencionado de temperatura, son por ejemplo tensioactivos no iónicos con débil formación de espuma, que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o altamente viscosos. Si se usan notensioactivos que a temperatura ambiente son altamente viscosos, entonces se prefiere que estos exhiban una viscosidad por encima de 20 Pa·s, preferiblemente por encima de 35 Pa·s y en particular por encima 40 Pa·s. También se prefieren notensioactivos, que a temperatura ambiente posee en consistencia de tipo cera.

Con particular preferencia son usados así mismo notensioactivos del grupo de los alcoholes alcoxilados, en particular preferiblemente del grupo de los alcoholes alcoxilados mixtos y en particular del grupo de los notensioactivos EO-AO-EO.

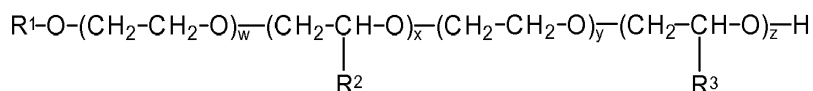
El notensioactivo sólido a temperatura ambiente posee preferiblemente unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferiblemente tales unidades de PO totalizan hasta 25 % en peso, en particular preferiblemente hasta 20 % en peso y en particular hasta 15 % en peso de la totalidad de la masa molar del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos preferidos en particular son monohidroxialcanoles o alquilfenoles etoxilados, que exhiben

adicionalmente unidades de copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o de alquilfenol de tales moléculas de notensioactivo totaliza al respecto preferiblemente más de 30 % en peso, en particular preferiblemente más de 50 % en peso y en particular más de 70 % en peso de la totalidad de la masa molar de tales notensioactivos. Los agentes preferidos se caracterizan porque contienen notensioactivos etoxilados y propoxilados, en los cuales las unidades de óxido de propileno en la molécula totalizan hasta 25 % en peso, preferiblemente hasta 20 % en peso y en particular hasta 15 % en peso de la totalidad de la masa molar del tensioactivo no iónico.

Los tensioactivos que van a ser usados preferiblemente provienen del grupo de los notensioactivos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos construidos de manera estructuralmente compleja como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (PO/EO/PO)). Tales notensioactivos (PO/EO/PO) se distinguen además por buen control de la espuma.

Otros notensioactivos que van a ser usados en particular preferiblemente, con puntos de fusión por encima de temperatura ambiente, contienen 40 a 70% de una mezcla de polímero de bloque polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene 75 % en peso de un copolímero de bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 mol óxido de etileno y 44 mol óxido de propileno y 25 % en peso de un copolímero de bloque de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 mol de óxido de etileno y 99 mol de óxido de propileno, por mol de trimetilolpropano.

En el marco de la presente invención se han probado como notensioactivos preferidos en particular, notensioactivos con débil formación de espuma, que exhiben unidades alternantes de óxido de etileno y óxido de alquilenos. Entre estos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques EO-AO-EO-AO, en los que en cada caso están unidos uno a otro uno a diez grupos EO o AO, antes de que siga un bloque de los respectivos otros grupos. Aquí se prefieren tensioactivos no iónicos de la fórmula general



en la cual R¹ representa un radical alquilo o alqueniilo C₆₋₂₄ de cadena recta o ramificada, saturado o con una o varias insaturaciones; cada grupo R² o R³ es elegido, independientemente uno de otro, de entre -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los índices w, x, y, z representan independientemente uno de otro números enteros de 1 a 6.

Los notensioactivos preferidos de la fórmula precedente son preparados mediante procedimientos conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxido de etileno o alquilenos. El radical R¹ en la fórmula precedente puede variar, dependiendo del origen del alcohol. Si se usan fuentes nativas, el radical R¹ exhibe un número par de átomos de carbono y por regla general es no ramificado, en los que se prefieren los radicales lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo o de oleilo. Los alcoholes accesibles de fuentes sintéticas son por ejemplo los alcoholes Guerbet o radicales ramificados con metilo en posición 2 o lineales y radicados con metilo en mezcla, así como están presentes usualmente en los radicales oxalcohol. Independientemente del tipo de alcohol usado para la preparación de los notensioactivos presentes en el agente, se prefieren notensioactivos, en los cuales R¹ en la fórmula precedente representa un radical alquilo con 6 a 24, preferiblemente 8 a 20, en particular preferiblemente 9 a 15 y en particular 9 a 11 átomos de carbono.

Como unidad de óxido de alquilenos, que está presente de modo alternante con la unidad de óxido de etileno en los notensioactivos preferidos, entra en consideración, aparte de óxido de propileno, en particular óxido de butileno. Pero también son adecuados otros óxidos de alquilenos, en los cuales R² o R³ son elegidos independientemente uno de otro de entre -CH₂CH₂-CH₃ o CH(CH₃)₂. Preferiblemente se usan notensioactivos de la fórmula precedente, en la cual R² o R³ representan un radical -CH₃, w y x representan independientemente uno de otro valores de 3 o 4 y y y z representan independientemente uno de otro valores de 1 o 2.

Resumiendo, en particular se prefieren tensioactivos no iónicos que exhiben un radical alquilo C₉₋₁₅ con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguidas de unidades de 1 a 4 óxido de propileno, seguidas de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguidas de 1 a 4 unidades de óxido de propileno. En solución acuosa estos tensioactivo exhiben la baja viscosidad necesaria y son utilizables de acuerdo con la invención con particular preferencia.

De acuerdo con la invención se prefieren en particular los tensioactivos de la fórmula general

R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R², en la cual R¹ y R² representan independientemente uno de otro un radical alquilo o alqueniilo C₂₋₄₀ de cadena recta o ramificada, saturado o con una o varias insaturaciones; A, A', A'' y A''' representan independientemente uno de otro un radical del grupo de -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 90, en los que x, y y/o z pueden ser también 0.

De modo muy preferido en particular para ello son tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, en la cual R^1 representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado, alifático con 4 a 22, en particular 6 a 18, átomos de carbono o mezclas de ellos, R^2 denomina un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26, en particular 4 a 20, átomos de carbono o mezclas de ellos y x y z representan valores entre 0 y 40 y y representa un valor de por lo menos 15, preferiblemente de 15 a 120, en particular preferiblemente de 20 a 80.

En una forma preferida de realización, el detergente para lavado automático de vajillas contiene, referido a la totalidad de su peso, tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ en cantidades de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso, en particular preferiblemente 0,5 a 8 % en peso y en particular de 1,0 a 6 % en peso.

En particular se prefieren aquellos notensioactivos poli(oxialquilados) cerrados en los grupos terminales, de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la cual R^1 representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado alifático con 4 a 22, en particular 6 a 16, átomos de carbono o mezclas de ellos, R^2 denomina un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26, en particular 4 a 20, átomos de carbono o mezclas de ellos y y representa un valor entre 15 y 120 preferiblemente 20 a 100, en particular 20 a 80. Entre los grupos de estos tensioactivos no iónicos se cuentan por ejemplo hidroxietéres mixtos de la fórmula general $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$, por ejemplo el 2-hidroxidecileter de alcohol graso $C_{8-12}-(EO)_{22}$ y el 2-hidroxialquileter de alcohol graso $C_{4-22}-(EO)_{40-80}$.

Son preferidos en particular detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas, caracterizados porque como tensioactivo no iónico con débil formación de espuma, se usa un tensioactivo de la fórmula general $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}-R^2$, en la que R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro un radical hidrocarburo lineal o ramificado alifático con 2 a 20, en particular 4 a 16, átomos de carbono.

Además se prefieren tensioactivos de la fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la cual R^1 representa un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de ellos, R^2 denomina un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de ellos y x representa valores entre 0,5 y 4, preferiblemente 0,5 a 1,5, y y representa un valor de por lo menos 15.

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

En el grupo de los notensioactivos poli(oxialquilados) con grupo terminal cerrado preferidos se cuentan también notensioactivos de la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la cual R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o con una o varias insaturaciones con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 es elegido independientemente uno de otro de entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, preferiblemente sin embargo representa $-CH_3$, y x y y representan independientemente uno de otro valores entre 1 y 32, en los que muy en particular se prefieren notensioactivos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 y y de 0,5 y 1,5.

Otros notensioactivos utilizables preferiblemente son los notensioactivos poli(oxialquilados) con grupo terminal cerrado de la fórmula



en la que R^1 y R^2 representan radicales hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un radical metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 5. Cuando el valor $x \geq 2$, cada R^3 en la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ anterior puede ser diferente. R^1 y R^2 son preferiblemente radicales hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, en los que en particular se prefieren radicales con 8 a 18 átomos de C. Para el radical R^3 se prefieren en particular H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores preferidos en particular para x están en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Como se describió anteriormente, cada R^3 en la fórmula anterior puede ser diferente, en caso que $x \geq 2$. Mediante ello la unidad óxido de alquileo en el paréntesis angular, puede variar. Si x representa por ejemplo 3, puede elegirse radical R^3 , para formar unidades óxido de etileno- ($R^3 = H$) u óxido de propileno- ($R^3 = CH_3$), que pueden estar juntas en cualquier orden, por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). El valor 3 para x ha sido elegido a modo de ejemplo y puede ser bastante más

grande, en el que la amplitud de la variación aumenta con valores crecientes de x e incluye por ejemplo un número grande de grupos (EO), combinado con un número pequeño de grupos (PO), o a la inversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) del grupo terminal cerrado preferidos en particular, de la fórmula anterior exhiben valores de k = 1 y j = 1, de modo que la fórmula anterior se simplifica a



en esta última fórmula mencionada R¹, R² y R³ son como se definió anteriormente y x representa números de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. En particular se prefieren tensioactivos en los cuales los radicales R¹ y R² exhiben 9 a 14 átomos de C, R³ representa H y x adopta valores de 6 a 15.

Otros tensioactivos no iónicos usados preferiblemente son los tensioactivo no iónicos de la fórmula general R¹O(alco)_xM(OAlk)_yOR², en la que

R¹ y R² representan independientemente uno de otro un radical alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, dado el caso hidroxilado con 4 a 22 átomos de carbono;

Alk representa un radical alquilo ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono;

x y y representan independientemente uno de otro valores entre 1 y 70; y M representa un radical alquilo del grupo CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ y CHR³CHR⁴, en los que R³ y R⁴ representan independientemente uno de otro un radical alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono.

Se prefieren aquí los tensioactivos no iónicos de la fórmula general



- R, R¹ y R² representan independientemente uno de otro un radical alquilo o alqueno con 6 a 22 átomos de carbono;

- x y y representan independientemente uno de otro valores entre 1 y 40.

Con ello, se prefieren aquí en particular compuestos de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂-O(CH₂CH₂O)_xCH₂CHR(OCH₂CH₂)_yO-CH₂CH(OH)-R², en los cuales R representa un radical alquilo lineal saturado con 8 a 16 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 14 átomos de carbono y n y m exhiben independientemente uno de otro valores de 20 a 30. Los correspondientes compuestos pueden ser obtenidos por ejemplo mediante reacción de alquidíoles HO-CHR-CH₂-OH con óxido de etileno, en los que a continuación ocurre una reacción con un epóxido de alquilo para el cierre de las funciones OH libres, con formación de un dihidroxiéter.

En otra forma preferida de la reacción, el tensioactivo no iónico es elegido de entre tensioactivos no iónicos de la fórmula general



- R¹ y R² representan independientemente uno de otro un radical alquilo o radical alqueno con 4 a 22 átomos de carbono;

- R³ y R⁴ representan independientemente uno de otro H o un radical alquilo o radical alqueno con 1 a 18 átomos de carbono y

- x y y representan independientemente uno de otro valores entre 1 y 40.

Con ello se prefieren en particular compuestos de la fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la cual R³ y R⁴ representan H y los índices x y y adoptan independientemente uno de otro valores de 1 a 40, preferiblemente de 1 a 15.

De modo particular se prefieren en particular compuestos de la fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la cual los radicales R¹ y R² representan independientemente uno de otro radicales alquilo saturados con 4 a 14 átomos de carbono y los índices x y y adoptan independientemente uno de otro valores de 1 a 15 y en particular de 1 a 12.

Además se prefieren aquellos compuestos de la fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la cual uno de los radicales R¹ y R² es ramificado.

De modo muy particular se prefieren compuestos de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la cual los índices x y y adoptan independientemente uno de otro valores de 8 a 12.

Las longitudes indicadas de cadenas de C así como el grado de etoxilación o grado de alcoxilación de los tensioactivos mencionados anteriormente representan valores promedio estadísticos, que para un producto especial pueden ser un número entero o fraccionario. Debido al procedimiento de fabricación, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas no consisten mayormente en un representante individual, sino en mezclas, por lo cual tanto para las longitudes de cadena de C como también para el grado de etoxilación o de alcoxilación pueden surgir como resultado valores promedio y en consecuencia números fraccionarios. Evidentemente, los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente pueden ser usados no sólo como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Al respecto, no se denominan como mezclas de tensioactivos las mezclas de tensioactivos no iónicos, que en su totalidad caen bajo una de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, sino más bien tales mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivo no iónicos, que pueden ser descritos mediante diferentes fórmulas generales de las mencionadas anteriormente.

En particular se prefieren aquellos tensioactivos no iónicos que exhiben un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Se prefiere(n) en particular el(los) tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de 20°C, preferiblemente por encima de 25°C, en particular preferiblemente entre 25 y 60°C y en particular entre 26,6 y 43,3°C.

En una forma preferida de realización, la fracción en peso del tensioactivo no iónico en la totalidad del peso del detergente de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas es de 0,1 a 20 % en peso, en particular preferiblemente de 0,5 a 15 % en peso, en particular de 2,5 a 10 % en peso.

En una forma preferida de realización, la relación de % en peso de tensioactivo aniónico con por lo menos un grupo sulfato o sulfonato a tensioactivo no iónico, es de 3:1 a 1:3, en particular de 2:1 a 1:2, en particular preferiblemente de 1,5:1 a 1:1,5.

Otro objetivo de la presente invención es también un procedimiento para el lavado automático de vajillas, usando los detergentes sólidos para lavadoras de vajillas mencionados anteriormente, en particular en forma de un cuerpo moldeado mencionado anteriormente, en particular para la eliminación, sobre todo eliminación mejorada, de suciedades que contienen grasa, sobre todo para la eliminación de suciedades por yema de huevo.

El procedimiento para el lavado de vajillas es ejecutado preferiblemente a una temperatura de licor por debajo de 60°C, preferiblemente por debajo de 50°C. En una forma preferida de realización, el procedimiento para el lavado de vajillas dura máximo 90 minutos, en particular máximo 75 minutos, en particular preferiblemente máximo 60 minutos. En formas particulares de realización, el procedimiento para el lavado de vajillas dura máximo 50, 40 o 30 minutos.

El presente documento tiene como objetivo detergentes para lavado automático de vajillas. Se denominan como detergentes para lavado automático de vajillas, de acuerdo con este documento, composiciones que pueden ser usadas para la limpieza de vajillas sucias, en un procedimiento automático para el lavado de vajillas. Con ello, los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas se diferencian por ejemplo de los abrillantadores para lavadora, que siempre son usados en combinación con detergentes para lavado automático de vajillas y no despliegan efecto limpiador propio.

Los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas están presentes preferiblemente en forma de un cuerpo moldeado, en particular un producto compactado, sobre todo un comprimido. Sin embargo, pueden estar presentes también en combinación con otras formas de oferta, en particular en combinación con formas sólidas de oferta como polvos, granulados o extrudidos o en combinación con formas líquidas de oferta a base de agua y/o solventes orgánicos

Los cuerpos moldeados pueden ser por ejemplo también un producto granulado, que está contenido en una bolsa o en un molde.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden ser confeccionados como productos de una fase o de varias fases. En particular se prefieren detergentes para lavado automático de vajillas con una, dos, tres o cuatro fases. Se prefieren en particular los detergentes para lavado automático de vajillas, caracterizados porque están presentes en forma de una unidad de dosificación lista para el uso con dos o más fases. Particularmente se prefieren en particular comprimidos de dos o varias fases, por ejemplo comprimidos de dos capas, en particular comprimidos de dos capas con una depresión y un cuerpo moldeado que se encuentra en la depresión.

Los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas son confeccionados previamente preferiblemente hasta unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferiblemente las cantidades de sustancias activas para el lavado o limpieza, necesarias para una operación de lavado. Las unidades

de dosificación preferida exhiben un peso entre 12 y 30 g, preferiblemente entre 14 y 26 g y en particular entre 15 y 22 g.

El volumen de las unidades de dosificación mencionadas anteriormente, así como su forma espacial son elegidos con particular preferencia de modo que se garantiza una capacidad de dosificación de la unidad confeccionada anteriormente, sobre la cámara de dosificación de una lavadora de vajillas. El volumen de la unidad de dosificación está por ello preferiblemente entre 10 y 35 ml, preferiblemente entre 12 y 30 ml y en particular entre 15 y 25 ml.

En una forma preferida de realización, los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas, en particular las unidades de dosificación alistadas previamente exhiben una envoltura soluble en agua.

En una forma preferida de realización, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención contienen partículas de polivinilpirrolidona. Estas partículas facilitan, entre otros, la desintegración de los cuerpos moldeados y sirven en este sentido como agentes auxiliares de desintegración o agentes de desintegración para comprimidos. Se ha señalado de acuerdo con la invención como particularmente ventajoso usar partículas de polivinilpirrolidona con promedio de diámetro de partícula de 100 a 150 μm , en particular con un promedio de diámetro de partícula de 110 a 130 μm .

En el marco de la presente invención, bajo el concepto de "promedio de diámetro de partícula" o "promedio de diámetro" se entiende el promedio volumétrico D_{50} de diámetro de partícula, que puede ser determinado de acuerdo con procedimientos corrientes. El promedio volumétrico D_{50} de diámetro de partícula es el punto en la distribución de tamaño de partículas en el cual el 50 % en volumen de las partículas exhibe un diámetro menor y 50 % de las partículas exhibe un diámetro mayor. Los promedios de diámetro de partículas pueden ser determinados en particular con ayuda de dispersión dinámica de luz, que es ejecutada usualmente en suspensiones diluidas que contienen por ejemplo 0,01 a 1 % en peso de partículas.

En particular preferiblemente las partículas de PVP exhiben no sólo un promedio de diámetro de partícula de 100 a 150 μm , en particular de 110 a 130 μm , sino que además el diámetro de partícula de las partículas usadas está preferiblemente completamente en los intervalos indicados. Esto se asegura mediante el uso de fracciones con tamaño de grano con los diámetros de partícula indicados, los cuales fueron obtenidos mediante un procedimiento de cribado.

Las partículas de PVP están presentes en las composiciones de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, en particular en una cantidad de 0,2 a 3 % en peso, sobre todo en una cantidad de 0,3 a 1,8 % en peso.

El efecto de los agentes de desintegración consiste por regla general en que por entrada de agua aumentan su volumen, en lo cual por un lado se aumenta el volumen propio (hinchamiento), pero por otro lado también mediante la liberación de gases puede generarse una presión que permite desintegrar el comprimido en partículas más pequeñas. Adicionalmente o alternativamente a las partículas de PVP, pueden estar presentes también otros agentes de desintegración en cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, por ejemplo sistemas de carbonato/ácido cítrico o carbonato en combinación con otros ácidos orgánicos, polímeros sintéticos o polímeros naturales o sustancias naturales modificadas como celulosa y almidones y sus derivados, así como alginatos o derivados de caseína. Además, como otros agentes de desintegración pueden usarse también sistemas efervescentes que generan gases. Los sistemas efervescentes preferidos consisten en por lo menos dos componentes que reaccionan mutuamente con formación de gas, por ejemplo carbonato y/o hidrogenocarbonato de metal alcalino con un agente de acidificación, que es adecuado para liberar dióxido de carbono a partir de las sales de metal alcalino en solución acuosa. Un agente de acidificación que a partir de las sales alcalinas en solución acuosa libera dióxido de carbono, es por ejemplo el ácido cítrico.

Además, los agentes auxiliares de desintegración, en tanto estén presentes, son usados preferiblemente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,2 a 5 % en peso y en particular 0,5 a 2 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del peso del agente que tiene la sustancia auxiliar de desintegración.

En una forma preferida de realización, el cuerpo moldeado de acuerdo con la invención no contiene, además de las partículas de PVP, otros agentes auxiliares de desintegración.

La fabricación de los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, en particular de los comprimidos de detergentes, ocurre preferiblemente de manera conocida por los expertos mediante compresión de sustancias de partida en forma de partículas. Para la fabricación de comprimidos se comprime la mezcla previa en una así denominada matriz entre dos sellos, hasta dar un producto comprimido sólido. Este procedimiento, que a continuación será denominado brevemente como formación del comprimido, se estructura en cuatro secciones: dosificación, compactación (moldeo elástico), moldeo plástico y eyección. La formación del comprimido ocurre al respecto preferiblemente en las denominadas prensas de carrusel.

En la formación de los comprimidos con prensas de carrusel ha probado ser ventajoso ejecutar la formación del comprimido con fluctuaciones de peso del comprimido tan bajas como sea posible. De este modo se reducen también las fluctuaciones en la dureza del comprimido. La minimización de las fluctuaciones de peso puede ser alcanzada de la siguiente manera:

- Uso de insertos plásticos con bajas tolerancias de espesor
- bajo número de revoluciones del rotor
- zapatos de llenado grandes
- coordinación del número de revoluciones del ala del zapato de llenado, sobre el número de revoluciones del rotor
- zapato de llenado con altura constante de polvo
- aislamiento del zapato de llenado y el recipiente de polvo

Los ingredientes previstos para la formación del comprimido pueden ser transferidos simultáneamente en forma de una mezcla previa conjunta en forma de partículas, o cronológicamente en forma de polvos o granulados individuales, separados o pueden ser colocados simultáneamente en la matriz, en la cual se prefiere la dosificación de una mezcla previa en forma de partículas, alistada previamente.

De acuerdo con la invención se estableció de manera sorprendente que los granulados usados de acuerdo con la invención para la fabricación del cuerpo moldeado, se dejan comprimir particularmente bien. De este modo, preferiblemente mediante aplicación de una fuerza de presión de 40 a 65 kN, en particular preferiblemente de 48 a 60 kN, pueden obtenerse productos compactados con una dureza en el intervalo de 150 a 250 N, en particular en el intervalo de 200 a 230 N, que además exhiben un comportamiento de deslizamiento particularmente bueno. Con ello, los productos granulados se dejan comprimir preferiblemente con fuerza de presión relativamente baja, hasta productos compactados con dureza relativamente alta, que además exhiben preferiblemente un muy buen comportamiento de deslizamiento. De modo correspondiente, es ventajoso a la inversa que para la fabricación de productos compactados de una menor dureza, preferiblemente tiene que aplicarse una menor fuerza de presión, que para la fabricación de los productos compactados comunes.

En una forma preferida de realización, los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas contienen como otro componente por lo menos un polímero aniónico. Los polímeros aniónicos preferidos son con ello los policarboxilatos copoliméricos y los polisulfonatos copoliméricos.

En una forma preferida de realización, la fracción en peso del polímero aniónico sobre la totalidad de peso del detergente de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas es de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 18 % en peso, en particular preferiblemente de 1,0 a 15 % en peso y en particular de 4 a 14 % en peso.

El detergente de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas, caracterizado porque el polímero aniónico copolimérico es elegido de entre el grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos modificados de modo hidrófobo, es un objetivo preferido en particular, puesto que mediante la modificación hidrófoba de los copolímeros aniónicos, puede alcanzarse un mejoramiento de las propiedades de secado y abrillantamiento de estos agentes, con simultánea baja formación de película.

Los copolímeros pueden exhibir dos, tres, cuatro o varias diferentes unidades de monómero.

Los polisulfonatos poliméricos preferidos contienen, aparte de monómero(s) que tiene(n) grupos ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

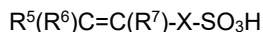
Como ácidos carboxílicos insaturados se usa(n) con particular preferencia ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la cual R^1 a R^3 representan independientemente uno de otro -H, -CH₃, un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un radical alqueno de cadena recta o ramificada, radical alqueno con una o varias insaturaciones con 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alqueno como se definió anteriormente sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representa -COOH o -COOR⁴, en los que R⁴ es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono.

Son preferidos en particular los ácidos carboxílicos insaturados, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotonico, ácido α-fenilacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Evidentemente son utilizables también los ácidos dicarboxílicos insaturados.

Como policarboxilatos copoliméricos se usan de acuerdo con la invención en particular preferiblemente copolímeros del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han probado ser particularmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen 50 a 90 % en peso de ácido acrílico y 50 a 10 % en peso de ácido maleico. Sus masas moleculares relativas, respecto a los ácidos

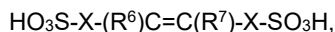
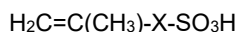
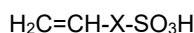
libres, es en general de 2000 a 70000 g/mol, preferiblemente 20000 a 50000 g/mol y en particular 30000 a 40000 g/mol.

En los monómeros que tienen grupos ácido sulfónico se prefieren aquellos de la fórmula



en la cual R^5 a R^7 representan independientemente uno de otro -H, -CH₃, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un radical alqueno de cadena recta o ramificada con una o varias insaturaciones, con 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representa -COOH o -COOR⁴, en la que R^4 es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que es elegido de entre -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de las fórmulas



en las cuales R^6 y R^7 son elegidos independientemente uno de otro de entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ y -CH(CH₃)₂ y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que es elegido de entre -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

Al respecto, son monómeros particularmente preferidos que tienen grupos ácido sulfónico, ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilo1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilo1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metilo2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como mezclas de los ácidos mencionados o sus sales solubles en agua.

En los polímeros, los grupos ácido sulfónico pueden estar presentes total o parcialmente en forma neutralizada, es decir que el átomo ácido de hidrógeno de los grupos ácido sulfónico puede estar intercambiado en algunos o en todos los grupos ácido sulfónico, por iones metálicos, preferiblemente iones metálicos alcalinos y en particular por iones sodio. De acuerdo con la invención, se prefiere el uso de copolímeros que tienen grupos ácido sulfónico parcial o completamente neutralizados.

La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferiblemente de acuerdo con la invención, en los copolímeros que contienen sólo monómeros que tienen grupos ácido carboxílico y monómeros que tienen grupos ácido sulfónico, preferiblemente en cada caso 5 a 95 % en peso, en particular preferiblemente la fracción del monómero que tiene grupos ácido sulfónico es de 50 a 90 % en peso y la fracción del monómero que tiene grupos ácido carboxílico es de 10 a 50 % en peso, al respecto los monómeros son elegidos preferiblemente de entre los mencionados anteriormente.

Puede variarse la masa molar de los sulfocopolímeros usados preferiblemente de acuerdo con la invención, para ajustar las propiedades de los polímeros al propósito deseado de aplicación. Los detergentes preferidos para lavado automático de vajillas se caracterizan porque los copolímeros exhiben masas molares de 2000 a 200.000 g/mol⁻¹, preferiblemente de 4000 a 25.000 g/mol⁻¹ y en particular de 5000 a 15.000 g/mol⁻¹.

En otra forma preferida de realización, los copolímeros comprenden, aparte de monómeros que tienen grupos carboxilo y monómeros que tienen grupos ácido, además al menos un monómero no iónico, preferiblemente hidrófobo. Mediante el uso de estos polímeros modificados de modo hidrófobo, pudo mejorarse en particular el poder de abrillantamiento de detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas.

De acuerdo con la invención se prefieren los detergentes para lavado automático de vajillas, caracterizados porque el detergente para lavado automático de vajillas contiene como copolímero aniónico, un copolímero que comprende

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

Como monómeros no iónicos se usan preferiblemente monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la cual R^1 a R^3 representan independientemente uno de otro -H, -CH₃ o -C₂H₅, X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que es elegido de entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 representa un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada, con 2 a 22 átomos de carbono o representa un radical insaturado, preferiblemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

Los monómeros no iónicos en particular preferidos 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 como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefinas C₂₂, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil 4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, metiléster de ácido acrílico, etiléster de ácido acrílico, propil éster de ácido acrílico, butiléster de ácido acrílico, pentiléster de ácido acrílico, hexiléster de ácido acrílico, metiléster de ácido metacrílico, N-(metil)acrilamida, 2-etilhexiléster de ácido acrílico, 2-etilhexiléster de ácido metacrílico, N-(2-etilhexil)acrilamida, octiléster de ácido acrílico, octiléster de ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, lauriléster de ácido acrílico, lauriléster de ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, esteariléster de ácido acrílico, esteariléster de ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, beheniléster de ácido acrílico, beheniléster de ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

Los detergentes de acuerdo con la invención para lavadoras de vajillas contienen además preferiblemente enzima(s), para garantizar su efecto limpiador.

Como otros componentes, los detergentes de acuerdo con la invención para lavadoras de vajillas contienen preferiblemente enzima(s). A ellas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas, así como preferiblemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están a disposición variantes mejoradas para el uso en detergentes o agentes de limpieza, las cuales son usadas preferiblemente de modo correspondiente. Los detergentes o agentes de limpieza contienen enzimas preferiblemente en cantidades totales de 1×10^{-6} a 5 % en peso, referidas a la proteína activa. La concentración de proteína puede ser determinada con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento de biuret.

Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo de la subtilisina. Son ejemplos de ellas la subtilisina BPN' y Carlsberg así como sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7 que van a ser asignadas en sentido estricto a las subtilasas, aunque ya no a las subtilisinas.

Son ejemplos de amilasas utilizables de acuerdo con la invención las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los desarrollos adicionales de las amilasas mencionadas anteriormente, mejorados para el uso en detergentes y agentes de limpieza. Además, para este propósito se resalta la α -amilasa de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

Son utilizables de acuerdo con la invención además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también, para generar *in situ* perácidos, a partir de precursores adecuados. A ellas pertenecen por ejemplo las obtenibles originalmente a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o bien lipasas perfeccionadas, en particular aquellas con el intercambio de aminoácido D96L.

Además pueden usarse enzimas que son compiladas bajo el concepto de hemicelulasas. A ellas pertenecen por ejemplo mananasas, xantanoliasas, pectinaliasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatoliasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululananas y β -glucanasas.

Para elevar el efecto blanqueador pueden usarse oxidorreductasas de acuerdo con la invención, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como halo-, cloro-, bromo-, lignino-, glucosa- o manganoperoxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente se añaden adicionalmente preferiblemente compuestos orgánicos (mejoradores), en particular preferiblemente aromáticos, que interactúan con las enzimas, para fortalecer la actividad de las oxidorreductasas en cuestión, o (mediadores) para garantizar el flujo de electrones entre las enzimas oxidantes y las suciedades, en potenciales redox fuertemente diferentes.

Una proteína y/o enzima puede ser protegida en particular contra los deterioros durante el almacenamiento como por ejemplo inactivación, desnaturalización o desintegración por ejemplo por efectos físicos, oxidación o escisión proteolítica. Para la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas se prefiere en particular una inhibición de la proteólisis, en particular cuando también los agentes contienen proteasas. Con este propósito, los detergentes o agentes limpiadores pueden contener estabilizantes; la preparación de tales agentes representa una forma de realización preferida de la presente invención.

Por regla general, las proteasas y amilasas con actividad de detergente o limpiador no son suministradas en forma de la proteína pura, sino más bien en forma de preparaciones estabilizadas con capacidad de ser almacenadas y transportadas. Entre estas preparaciones confeccionadas previamente se cuentan por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular para agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente tan concentradas como sea posible, pobres en agua y/o añadidas con estabilizantes u otras sustancias auxiliares.

De modo alternativo, las enzimas pueden estar encapsuladas, tanto para las formas de administración sólidas como también para las líquidas, por ejemplo mediante secado por atomización o extrusión de la solución de enzima junto con un polímero preferiblemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las cuales la enzima está atrapada como en un gel congelado o en aquellas del tipo núcleo-concha, en las cuales un núcleo que tiene enzima está recubierto con una capa protectora permeable al agua, el aire y/o sustancias químicas. En las capas depositadas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizantes, emulsificantes, pigmentos, blanqueadores o colorantes. Tales cápsulas son aplicadas de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante granulación por sacudimiento o rodillos o en procesos de lecho fluido. De manera ventajosa tales granulados, son poco pulverulentos por ejemplo por aplicación de formadores poliméricos de película y son estables al almacenamiento debido al recubrimiento.

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

Como es evidente partir de las realizaciones precedentes, la proteína enzima forma sólo una fracción de la totalidad del peso de las preparaciones enzimáticas corrientes. Las preparaciones de proteasa y amilasa de acuerdo con la invención usadas preferiblemente contienen entre 0,1 y 40 % en peso, preferiblemente entre 0,2 y 30 % en peso, en particular preferiblemente entre 0,4 y 20 % en peso y en particular entre 0,8 y 10 % en peso de la proteína enzima.

Se prefieren en particular tales detergentes para lavado automático de vajillas, que contienen, en cada caso referido a la totalidad de su peso, 0,1 a 12 % en peso, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso y en particular 0,5 a 8 % en peso de preparaciones de enzima.

Algunos detergentes para lavado automático de vajillas contienen

- a) 0,5 a 15 % en peso, en particular 1,5 a 7 % en peso de CP-TCA;
- b) 2 a 30 % en peso, preferiblemente 4 a 28 % en peso, en particular de 8 a 24 % en peso de (hidrogeno)carbonato;
- c) 2 a 40 % en peso, en particular 7 a 20 % en peso de citrato;
- d) 2 a 40 % en peso, en particular 7 a 20 % en peso, de MGDA y/o GLDA, preferiblemente MGDA.

Otros detergentes para lavado automático de vajillas contienen

- a) 0,5 a 15 % en peso, en particular 1,5 a 7 % en peso, de CP-TCA;
- b) 2 a 30 % en peso, preferiblemente 4 a 28 % en peso, en particular de 8 a 24 % en peso, de (hidrogeno)carbonato;
- c) 2 a 40 % en peso, en particular 7 a 20 % en peso, de citrato;
- d) 2 a 40 % en peso, en particular 7 a 20 % en peso, de MGDA y/o GLDA, preferiblemente MGDA;
- e) 0,01 a 3 % en peso de sal de zinc, preferiblemente sal de zinc soluble en agua.

Otros detergentes para lavado automático de vajillas contienen

- a) 0,5 a 15 % en peso, en particular 1,5 a 7 % en peso, de CP-TCA;
- b) 4 a 28 % en peso y en particular de 8 a 24 % en peso de (hidrogeno)carbonato;
- c) 5 a 30 % en peso y en particular 7 a 20 % en peso de citrato;
- d) 5 a 30 % en peso, en particular 7 a 20 % en peso, de MGDA y/o GLDA, preferiblemente MGDA;
- e) 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 15 % en peso, en particular 2,5 a 10 % en peso de tensioactivo(s) no iónico(s) de la fórmula general



en la cual R^1 representa un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22, en particular 6 a 18, átomos de carbono o mezclas de ellos, R^2 denomina un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26, en particular 4 a 20, átomos de carbono o mezclas de ellos y x y z representan valores entre 0 y 40 y y representa un valor de 15 a 120, en particular de 20 a 80;

f) dado el caso 1 a 15 % en peso de un polímero aniónico copolimérico que comprende monómero(s) que tiene(n) grupos ácido carboxílico y monómero(s) que tiene(n) grupos ácido sulfónico.

Aparte de los ingredientes descritos anteriormente, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener otras sustancias con actividad detergente o limpiadora, preferiblemente del grupo de los blanqueadores, activadores de

blanqueo y catalizadores de blanqueo, los inhibidores de corrosión del vidrio, inhibidores de corrosión, perfumes y vehículos de perfume. Estos ingredientes preferidos son descritos en detalle a continuación.

Los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas pueden contener como otro componente un agente blanqueador, en los que se prefieren agentes blanqueadores de oxígeno. Entre los compuestos que liberan H_2O_2 en agua, que sirven como agentes blanqueadores, tienen particular importancia el percarbonato de sodio, el tetrahidrato de perborato de sodio y el monohidrato de perborato de sodio. Otros agentes blanqueadores adecuados son por ejemplo peroxipirofosfatos, citrato perhidratos así como sales de perácidos o perácidos que liberan H_2O_2 , como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido dipirazelaico, ftaloiminoperácidos o ácido diperdodecandioico.

Además pueden usarse también agentes blanqueadores del grupo de los blanqueadores orgánicos. Son agentes blanqueadores orgánicos típicos los diacilperóxidos, como por ejemplo dibenzoilperóxido. Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, en los que como ejemplos se mencionan en particular die los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos.

Los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas preferidos se caracterizan porque contienen un agente blanqueador con oxígeno, preferiblemente percarbonato de sodio, en particular preferiblemente percarbonato de sodio recubierto. En formas preferidas de realización, la fracción en peso del agente blanqueador, referida a la totalidad del peso del detergente o agente limpiador, está entre 2 y 30 % en peso, preferiblemente entre 4 y 20 % en peso y en particular entre 6 y 15 % en peso.

Como activadores de blanqueo, los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas pueden contener activadores de blanqueo. Estos compuestos surgen como resultado bajo condiciones de perhidrólisis de ácidos peroxocarbónicos alifáticos, con preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, en particular 2 a 4 átomos de carbono, y/o dado el caso ácidos perbenzoicos sustituidos. Son adecuadas sustancias que portan grupos acilo en O y/o en N del número mencionado de átomos de carbono y/o dado el caso grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas aciladas varias veces, en lo cual ha probado ser particularmente adecuada tetraacetilendiamina (TAED).

De acuerdo con la invención se prefieren detergentes para lavado automático de vajillas, caracterizados porque como activador de blanqueo contienen un activador de blanqueo del grupo de las aminas acetiladas, preferiblemente tetraacetilendiamina (TAED). Estos activadores de blanqueo, en particular TAED, son usados preferiblemente en cantidades hasta 10 % en peso, en particular 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular 0,5 a 8 % en peso y en particular preferiblemente 1,0 a 6 % en peso.

Adicionalmente o alternativamente a los activadores de blanqueo convencionales, los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas contienen preferiblemente por lo menos un catalizador de blanqueo. Estas sustancias son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que fortalecen el blanqueo, como por ejemplo complejos de sales o complejos de carbonilo de Mn, de Fe, de Co, de Ru o de Mo. También son utilizables como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, de Fe, de Co, de Ru, de Mo, de Ti, de V y de Cu con ligandos de trípode que tienen N así como complejos de amina con Co, con Fe, con Cu y con Ru.

Con particular preferencia se usan complejos de manganeso en los estados de oxidación II, III, IV o V, que contienen preferiblemente uno o varios ligando(s) macrocíclico(s) con las funciones N, NR, PR, O y/o S donadoras. Preferiblemente se usan ligandos que exhiben funciones donadoras con nitrógeno. Al respecto, se prefiere en particular usar en los agentes de acuerdo con la invención catalizador(es) de blanqueo, que como ligandos macromoleculares contienen 1,4,7-trimetil 1,4,7-triazaciclonoanano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclonoanano (TACN), 1,5,9-trimetil 1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil 1,4,7-trimetil 1,4,7-triazaciclonoanano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil 1,4,7-triazaciclonoanano (Me/TACN). Son complejos adecuados de manganeso por ejemplo $[MnIII_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[MnIII_2MnIV(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[MnIV_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[MnIII_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[MnIII_2MnIV(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[MnIV_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ y $[MnIV_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2(OAc=OC(O)CH_3)$.

Se prefieren particularmente detergentes para lavado automático de vajillas, caracterizados porque contienen además un catalizador de blanqueo elegido de entre el grupo de las sales de metales de transición y complejos de metales de transición que fortalecen el blanqueo, preferiblemente del grupo de los complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil 1,4,7-triazaciclonoanano (Me₃-TACN) o 1,2, 4,7-tetrametil 1,4,7-triazaciclonoanano (Me₄-TACN), puesto que mediante los catalizadores de blanqueo mencionados anteriormente, puede mejorarse de manera significativa en particular el resultado de limpieza.

Los complejos de metales de transición que fortalecen el blanqueo, mencionados anteriormente, en particular con los átomos Mn y Co centrales son usados en cantidades comunes, preferiblemente en una cantidad de hasta 5 % en peso, en particular de 0,0025 % en peso a 1 % en peso y en particular preferiblemente de 0,01 % en peso a 0,30 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del peso del agente que tiene catalizador de blanqueo. Sin embargo, en casos especiales pueden usarse también más catalizadores de blanqueo.

Las combinaciones de principio activo descritas anteriormente son adecuadas en particular para la limpieza de vajillas en procedimientos para lavado automático de vajillas. Otro objetivo del presente documento es por ello un procedimiento para la limpieza de vajillas en una lavadora de vajillas, usando un detergente de acuerdo con la invención para lavadoras de vajillas, en el que el detergente para lavadoras de vajillas es dosificado preferiblemente durante el curso de un programa de lavado de vajillas, antes del comienzo del procedimiento principal de lavado o en el curso del procedimiento principal de lavado, en el espacio interior de una lavadora de vajillas. La dosificación o la incorporación del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior de la lavadora de vajillas puede ocurrir de manera manual, sin embargo preferiblemente el agente es dosificado en el espacio interior de la lavadora de vajillas, mediante la cámara de dosificación de la lavadora de vajillas. En el curso del procedimiento de limpieza preferiblemente no se dosifica suavizador adicional de agua ni abrillantador adicional en el espacio interior de la lavadora de vajillas.

Otro objetivo de este documento es un kit para una lavadora de vajillas, que comprende

- a) un detergente de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas;
- b) un instructivo, que indica al usuario que debe usarse el detergente para lavado automático de vajillas, sin adición de un abrillantador y/o un suavizador de agua.

Los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas muestran sus ventajosas propiedades de limpieza en particular también en procedimientos de limpieza a baja temperatura, así como en procedimientos de limpieza de poca duración. Los procedimientos preferidos para lavado de vajillas usando agentes de acuerdo con la invención se caracterizan por ello porque los procedimientos para lavado de vajillas son ejecutados a una temperatura de licor por debajo de 60°C, preferiblemente por debajo de 50°C y/o una duración en tiempo de menos de 90 minutos, preferiblemente menos de 60 minutos, en particular menos de 45 minutos.

Ejemplos de realización

Ejemplo 1: inhibición de formación de película de un agente libre de fosfato

Se probó la inhibición de formación de película de un detergente libre de fosfatos para lavadoras de vajillas, que aparte de los componentes corrientes contiene sosa, citrato, fosfonato y MGDA y al que se añadieron diferentes compuestos cíclicos con grupos carboxi (ciclopentano-tetracarboxilato y tetrahidrofurano-tetracarboxilato). Para la comparación se comprobó la inhibición de formación de película del mismo detergente para lavadoras de vajillas, sin adición del compuesto cíclico. El detergente para lavadoras de vajillas fue usado en forma de un comprimido. El compuesto cíclico fue añadido en forma de polvo (0,5 gramos por ciclo de lavado). La dosificación del detergente para lavadoras de vajillas ocurrió mediante el dispositivo de dosificación de la lavadora de vajillas. El procedimiento de lavado de vajillas fue ejecutado en una lavadora de vajillas Miele G1355 SC (programa: 50°C Turbo suave, dureza del agua 21°dH).

Se ejecutaron de manera consecutiva en total 30 ciclos de lavado y se determinó la inhibición de formación de película una vez terminado el último ciclo de lavado. La lavadora contenía la siguiente carga:

3 vasos estándar para cerveza de 0,2 l, 3 vasos para whisky, 3 platos negros para desayuno, 3 platos de vidrio negros, 3 platos azules de melamina Mepal, 3 platos azules de PP, 3 platos azules para postre SAN, 3 cuchillos de acero inoxidable de WMF, 3 cuchillos de acero inoxidable de BSF, 2 bandejas brillantes de cafetería, 2 platos de acero para mantequilla.

Antes del inicio del ciclo de lavado se añadieron en cada caso 50 gramos de suciedad estándar. La evaluación ocurrió visualmente en una caja negra, sobre una escala de 1 a 10 (cuanto más alto es el valor, tanto mejor es la inhibición de formación de película).

En la siguiente tabla se presentan los resultados de inhibición de formación de película:

Producto	Vidrio	Placa de vidrio negra	Plástico (melamina)	Acero (bandeja)
Agente libre de fosfato	3,7	3,7	5	4
Agente libre de fosfato + THF-TCA	4,3	4,3	4,7	5,5
Agente libre de fosfato + CP-TCA	4,7	5,3	6,3	5,5

Se reconoce un claro efecto del ciclopentano-tetracarboxilato (CP-TCA) sobre las partes de vajilla presentadas en la tabla. En las partes restantes de la vajilla, el desempeño es comparable con el agente libre de fosfato sólo. El

tetrahidrofurano-tetracarboxilato (THF-TCA) muestra una menor inhibición de formación de película sobre vidrio, pero así mismo una clara inhibición de formación de película como el CP-TCA sobre acero inoxidable (bandeja). Los resultados para el CP-TCA fueron confirmados también con una concentración elevada de 1 g/tarea.

5 Ejemplo 2: inhibición de formación de película de un agente libre de fosfato y fosfonato

Se probó la inhibición de formación de película de un detergente libre de fosfatos y fosfonatos para lavadoras de vajillas, que aparte de los componentes corrientes contiene sosa, citrato, fosfonato y MGDA y al que se añadió ciclopentano-tetracarboxilato. Para la comparación se comprobó la inhibición de formación de película del mismo detergente para lavadoras de vajillas, sin adición del compuesto cíclico. Además, para la comparación, se comprobó la inhibición de formación de película del mismo detergente para lavadoras de vajillas, al cual en lugar de ciclopentano-tetracarboxilato se añadió fosfonato. El detergente para lavadoras de vajillas fue usado en forma de un comprimido. El compuesto cíclico o el fosfonato fueron añadidos en forma de polvo (0,5 gramos por ciclo de lavado). La dosificación del detergente para lavadoras de vajillas ocurrió mediante el dispositivo de dosificación de la lavadora de vajillas. El procedimiento de lavado de vajillas fue ejecutado en una lavadora de vajillas Miele G1355 SC (programa: 50°C Turbo suave, dureza del agua 21°dH)

Se ejecutaron de manera consecutiva en total 30 ciclos de lavado y se determinó la inhibición de formación de película una vez terminado el último ciclo de lavado. La lavadora contenía la siguiente carga:

3 vasos estándar para cerveza de 0,2 l, 3 vasos para whisky, 3 platos negros para desayuno, 3 platos de vidrio negros, 3 platos azules de melamina Mepal, 3 platos azules de PP, 3 platos azules para postre SAN, 3 cuchillos de acero inoxidable de WMF, 3 cuchillos de acero inoxidable de BSF, 2 bandejas brillantes de cafetería, 2 platos de acero para mantequilla.

Antes del inicio del ciclo de lavado se añadieron en cada caso 50 gramos de suciedad estándar. La evaluación ocurrió visualmente en una caja negra, sobre una escala de 1 a 10 (cuanto más alto es el valor, tanto mejor es la inhibición de formación de película).

En la siguiente tabla se presentan los resultados de la inhibición de formación de película sobre acero inoxidable:

Producto	Cuchillo	Platos para mantequilla	Bandeja para servir
Agente libre de fosfato y fosfonato	3,0	3,6	4,5
Agente libre de fosfato y fosfonato + CP-TCA	7,3	10,0	7,0
Agente libre de fosfato + fosfonato	7,0	10,0	6,5

En la siguiente tabla se presentan los resultados de la inhibición de formación de película sobre plástico:

Producto	Plato de Friesland	Plástico SAN
Agente libre de fosfato y fosfonato	4,0	2,7
Agente libre de fosfato y fosfonato + CP-TCA	5,0	4,3
Agente libre de fosfato + fosfonato	4,7	6,0

Se reconoce un claro efecto del ciclopentano-tetracarboxilato (CP-TCA) sobre las partes de vajilla presentadas en la tabla. La comparación con las recetas que tienen fosfonato muestra que el CP-TCA representa un reemplazo equivalente para el fosfonato.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Detergente para lavadoras de vajillas, caracterizado porque contiene por lo menos un compuesto cíclico con por lo menos dos grupos carboxilato así como por lo menos una sustancia estructural libre de fósforo y de 0,5 a 20 % en peso de fosfonato(s), en el que la sustancia estructural libre de fósforo es elegida de entre el grupo consistente en citrato, (hidrogeno)carbonato, MGDA (ácido metilglicindiacético), GLDA (diacetato de ácido glutámico), ASDA (diacetato de ácido asparagínico), HEIDA (hidroxietiliminodiacetato), IDS (iminodisuccinato) y EDDS (etilendiaminadisuccinato) y mezclas de ellos.
- 10 2. Detergente para lavadoras de vajillas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto cíclico con por lo menos dos grupos carboxilato es elegido de entre el grupo consistente en ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano, en particular preferiblemente ciclopentano, que comprende por lo menos tres, preferiblemente cuatro o cinco, grupos carboxilato y preferiblemente está presente en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, en particular preferiblemente 0,02 a 5 % en peso, en particular 0,05 a 2 % en peso.
- 15 3. Detergente para lavadoras de vajillas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la sustancia estructural libre de fósforo está presente en una cantidad de 5 a 80 % en peso, en particular preferiblemente 15 a 75 % en peso y en particular 30 a 70 % en peso.
- 20 4. Detergente para lavadoras de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque contiene 2 a 30 % en peso, preferiblemente de 4 a 28 % en peso y en particular de 8 a 24 % en peso de (hidrogeno)carbonato, 2 a 40 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso y en particular 7 a 20 % en peso de citrato así como 2 a 40 % en peso, en particular 5 a 30 % en peso, sobre todo 7 a 20 % en peso de otra sustancia estructural libre de fósforo elegida de entre MGDA (ácido metilglicindiacético), GLDA (diacetato de ácido glutámico), ASDA (diacetato de ácido asparagínico), HEIDA (hidroxietiliminodiacetato), IDS (iminodisuccinato) y EDDS (etilendiaminadisuccinato), en particular elegido de entre MGDA (ácido metilglicindiacético) y GLDA (diacetato de ácido glutámico).
- 25 5. Detergente para lavadoras de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene ciclopentantetracarboxilato en una cantidad de 0,5 a 15 % en peso, en particular 1,5 a 7 % en peso, (hidrogeno)carbonato en una cantidad de 2 a 30 % en peso, en particular 8 a 24 % en peso, citrato en una cantidad de 2 a 40 % en peso, en particular 7 a 20 % en peso, así como MGDA (ácido metilglicindiacético) en una cantidad de 2 a 40 % en peso, en particular 7 a 20 % en peso.
- 30 6. Detergente para lavadoras de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene menos de 10 % en peso, preferiblemente menos de 5 % en peso, en particular menos de 2 % en peso, sobre todo menos de 0,5 % en peso, en particular preferiblemente no contiene fosfato.
- 35 7. Detergente para lavadoras de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene de 0,5 a 10 % en peso y sobre todo de 0,5 a 8 % en peso de fosfonato(s).
- 40 8. Detergente para lavadoras de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque contiene menos de 10 % en peso, preferiblemente menos de 5 % en peso, en particular menos de 2 % en peso, sobre todo menos de 0,5 % en peso, en particular preferiblemente no contiene sustancias estructurales que tienen fósforo.
- 45 9. Detergente para lavadoras de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se trata de un detergente sólido para lavadoras de vajillas y está presente preferiblemente en forma de un cuerpo moldeado, en particular un producto compactado, sobre todo un comprimido.
- 50 10. Procedimiento para el lavado automático de vajillas, caracterizado porque se usa un detergente para lavado automático de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.