(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 777 832**

(51) Int. CI.:

C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2018 E 18182518 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3431575**

(54) Título: **Detergente para vajillas que contiene dihidrato y anhidrato de citrato**

(30) Prioridad:

21.07.2017 DE 102017212561

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.08.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

VOCKENROTH, INGA KERSTIN;
WEBER, THOMAS;
BELLOMI, LUCA y
SCHUETZ, LISA-MARIE

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

DESCRIPCIÓN

Detergente para vajillas que contiene dihidrato y anhidrato de citrato

La presente invención se refiere a un detergente libre de fosfatos para lavadoras para vajillas que muestra un poder mejorado de limpieza, en particular para suciedades sensibles a las enzimas, así como una dureza mejorada de ruptura, al uso de este detergente para vajillas, así como a un procedimiento para el lavado automático de vajillas usando este detergente para vajillas.

Los detergentes para máquinas lavadoras de vajillas tienen que satisfacer actualmente los más diversos requerimientos. Entre otros, deberían ser tan amigables como sea posible con el medioambiente y poder dosificarse fácilmente, y al respecto exhibir un buen poder de limpieza. De este modo, después de la limpieza automática la vajilla debería no sólo estar completamente libre de residuos de comida, sino por ejemplo tampoco exhibir manchas blancas que consisten en dureza del agua u otras sales minerales que, en ausencia de humectante, provienen de gotas de agua secas.

Los detergentes modernos para lavado automático de vajillas satisfacen estos requerimientos mediante la integración de principios activos que limpian, aportan cuidado, eliminan la dureza del agua y son activos como abrillantadores, y son conocidos por el usuario por ejemplo como detergentes “2 en 1” o “3 en 1” para vajillas. Como componente esencial para el desempeño en la limpieza y en el abrillantado, los detergentes para lavadoras de vajillas suministrados para el usuario final privado contienen sustancias auxiliares del lavado. Estas sustancias auxiliares del lavado elevan por un lado la alcalinidad del licor de limpieza, en lo cual con la alcalinidad creciente las grasas y aceites son emulsificados y saponificados, y por otro lado mediante formación de complejos disminuyen los iones calcio presentes en el licor acuoso, y la dureza del agua del licor de limpieza. En el pasado se usaron para ello en particular fosfatos de metales alcalinos. Entre tanto, éstos son mirados sin embargo como problemáticos, de modo que tiene que renunciarse ampliamente a su uso. De acuerdo con ello, existe un interés por materiales adecuados de reemplazo, que sean menos críticos respecto a sus propiedades ambientales, pero suministren resultados de limpieza por lo menos igualmente buenos. Al respecto, entre los materiales de reemplazo discutidos en la literatura se enfatizan de modo particular los citratos.

Los detergentes libres de fosfatos para lavado automático de vajillas, que aparte de un citrato contienen además carbonatos, agente blanqueador y enzimas, son descritos por ejemplo en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692 020 B1 (Henkel KGaA). Otros detergentes libres de fosfatos para lavado automático de vajillas son conocidos a partir de los documentos DE 102015213940 A1, DE 102015213938 A1, DE 4232170 A1, DE 102013225920 A1 así como el documento US 5691293. En el mercado se ofrecen tanto citratos anhidros como también citratos con diferentes proporciones de agua de cristalización. Por ejemplo el citrato de sodio es obtenible como anhidrato y también como dihidrato. Al respecto, usualmente en una formulación para limpieza se usa sólo una de estas sustancias, por regla general la materia prima más barata.

A pesar de los esfuerzos previos, los fabricantes de los detergentes para lavado automático de vajillas no han tenido hasta ahora éxito en el suministro de detergentes para el lavado automático de vajillas, que sean comparables con los detergentes que tienen fosfato, respecto a su poder de limpieza y abrillantador, o que incluso los superen. para ello son problemáticas también, entre otras, las suciedades sensibles a las enzimas.

Aparece otra dificultad para los comprimidos de detergentes para vajillas, que son una forma preferida de oferta debido a su fácil manipulación. Ocasionalmente estos tienden a romperse en el correspondiente compartimiento en la lavadora, hasta el momento el uso, lo cual dificulta la colocación pulcra. Por ello, es deseable formular comprimidos que exhiban una dureza mejorada de ruptura.

Considerando esta situación de partida, de acuerdo con ello el objetivo del presente documento consistió en el suministro de un detergente libre de fosfatos para lavadoras de vajillas, que sea comparable tanto respecto a su poder de limpieza, en particular contra las suciedades sensibles a las enzimas, como también respecto a su resultado abrillantador, frente a los detergentes convencionales que tienen fosfato, o que incluso los supere y al respecto posea una dureza mejorada de ruptura.

De modo sorprendente se estableció que en comprimidos con varias fases con una fase que tiene enzima, puede mejorarse el poder de limpieza en suciedades sensibles a las enzimas, en los cuales se usa una combinación de dihidrato de citrato de sodio y anhidrato de citrato de sodio. Además, estos comprimidos exhiben una dureza mejorada de ruptura.

Por ello, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un detergente de varias fases libre de fosfatos para vajillas, en particular detergente para lavadoras para vajillas, que en una fase contiene por lo menos una enzima, en el cual la fase que tiene enzima contiene además una mezcla de dihidrato de citrato de sodio y anhidrato de citrato de sodio en una relación en peso de 1:5 a 5:1.

Así mismo, es objetivo de la presente invención el uso de un detergente de acuerdo con la invención para vajillas, en un procedimiento para el lavado automático de vajillas, en particular el uso para el mejoramiento del poder de limpieza en una lavadora para vajillas.

Aun otro objetivo de la invención es un procedimiento para el lavado automático de vajillas, en el cual se use un detergente de acuerdo con la invención para vajillas, en particular con el propósito de mejorar el poder de limpieza.

Estos y otros aspectos, rasgos y ventajas de la invención, son evidentes para el experto a partir del estudio de las siguientes descripción y reivindicaciones detalladas. Al respecto, cada rasgo de un aspecto de la invención puede ser usado en todo otro aspecto de la invención. Además, es obvio que los ejemplos presentes aquí deberían describir y ejemplificar la invención pero no limitarla, y en particular la invención no está limitada a estos ejemplos. Todos los datos de porcentaje son, en tanto no se indique de otro modo, % en peso. Los intervalos numéricos, que están indicados en el formato “de x a y”, incluyen los valores mencionados. Cuando en este formato se indican intervalos numéricos más preferidos, es evidente que todos los intervalos que surgen por la combinación de los diferentes puntos finales están así mismo comprendidos.

Como se usa aquí, “por lo menos un”, significa 1 o más, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. Respecto a un ingrediente, el dato se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de las moléculas. “Por lo menos un tensioactivo” significa con ello por ejemplo por lo menos un tipo de tensioactivo, es decir que puede entenderse un tipo de tensioactivo o una mezcla de varios tensioactivos diferentes. junto con datos en peso, el dato se refiere a todos los compuestos del tipo indicado que están presentes en la composición/mezcla, es decir que la composición no contiene otros compuestos de este tipo, más allá de la cantidad indicada de los correspondientes compuestos.

Todos los datos de porcentaje que están asociados con las composiciones descritas en esta memoria se refieren, en tanto no se indique explícitamente de otro modo, a % en peso referido en cada caso a la mezcla en cuestión.

En el marco de la presente invención, ácidos grasos o alcoholes grasos o sus derivados representan - en tanto no se indique de otro modo - ácidos carboxílicos o alcoholes ramificados o no ramificados o sus derivados con preferiblemente 6 a 22 átomos de carbono. En particular son utilizables de modo correspondiente también los oxoalcoholes obtenibles por ejemplo de acuerdo con la oxosíntesis de ROELEN, o sus derivados.

Siempre que a continuación se mencionen metales alcalinotérreos como iones contrarios para aniones monovalentes, entonces significa que el metal alcalinotérreo está presente de modo natural sólo en la mitad de la cantidad de sustancia - suficiente para compensar la carga - respecto al anión.

Los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas están libres de fosfatos y contienen en una fase por lo menos una enzima, así como una mezcla de dihidrato de citrato de sodio y anhidrato de citrato de sodio en una relación en peso de 1:5 a 5:1. En particular los agentes como se describen en esta memoria son detergentes para lavado automático de vajillas.

Como reemplazo para sustancias auxiliares del lavado de la clase de los fosfatos, los detergentes para vajillas como se describen en esta memoria contienen en la fase de la enzima una mezcla de dihidrato de citrato de sodio y anhidrato de citrato de sodio en una relación en peso de 1:5 a 5:1. Preferiblemente la relación en peso es de 1:4 a 4:1. Además, se prefiere que el dihidrato de citrato de sodio y el anhidrato de citrato de sodio estén presentes en la fase de la enzima en cada caso en una cantidad de 5 a 45 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 10 a 30 % en peso.

En una forma preferida de realización, el agente contiene adicionalmente otro agente auxiliar de lavado, preferiblemente por lo menos un ácido aminocarboxílico o por lo menos una sal de un ácido aminocarboxílico. Esto significa que los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas están esencialmente libres de fosfatos, es decir contienen fosfatos en cantidades inferiores a 1 % en peso, preferiblemente inferiores a 0,1 % en peso, y/o no contienen fosfatos añadidos de manera consciente.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener por lo menos uno, preferiblemente por lo menos dos otros componentes, elegidos preferiblemente de entre el grupo consistente en tensioactivos, en particular tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos aniónicos, otras sustancias auxiliares del lavado, enzimas, espesantes, agentes de secuestración, electrolitos, inhibidores de corrosión, en particular agentes protectores de plata, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de espuma, colorantes, agentes aromatizantes, agentes que dan sabor amargo, principios activos antimicrobianos y agentes auxiliares de desintegración.

Los agentes descritos en esta memoria contienen preferiblemente 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 ramificado con metilo, en particular ramificado 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 es 1,2 a 1,4.

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

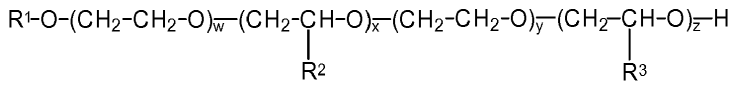
Otros tensioactivo adecuados son las polihidroxiamidas grasas conocidas como PHFA.

Sin embargo, preferiblemente se usan tensioactivos no iónicos con débil producción de espuma, en particular alcoxilados, sobre todo tensioactivos no iónicos etoxilados con débil producción de espuma. Con particular preferencia, los detergentes para lavadoras de vajillas contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados.

Una clase de tensioactivos no iónicos utilizables, que pueden ser usados como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son de acuerdo con ello alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados, preferiblemente alquilésteres de ácidos grasos etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo.

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

De modo particular son niotensioactivos preferidos aquellos que exhiben de manera alternante unidades de óxido de etileno y de óxido de alquileno. entre estos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques EO-AO-EO-AO, en los que en cada caso están unidos mutuamente uno a diez grupos EO o AO, antes de que siga un bloque de los otros respectivos grupos. en esta memoria se prefieren tensioactivos no iónicos de la fórmula general



en la cual R^1 representa un radical o alquilo o alquenilo C_{6-24} de cadena recta o ramificado, saturado o con una o varias insaturaciones; cada grupo R^2 o R^3 es elegido, independientemente uno de otro, de entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ y los índices w, x, y, z representan, independientemente uno de otro, números enteros de 1 a 6.

Con ello, en particular se prefieren tensioactivos no iónicos que exhiben un radical alquilo C_{9-15} con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguidas por de 1 a 4 unidades de óxido de propileno, seguidas de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguidas de 1 a 4 unidades de óxido de propileno.

Con ello, los tensioactivos no iónicos preferidos son aquellos de la fórmula general

$$R^1\text{-}CH(OH)CH_2O\text{-}(AO)_w\text{-}(A'O)_x\text{-}(A''O)_y\text{-}(A'''O)_z\text{-}R^2,$$

en la cual

- R^1 representa un radical alquilo o alquenilo C_{6-24} de cadena recta o ramificado, saturado o con una o varias insaturaciones;
- R^2 representa H o un radical hidrocarbilo con 2 a 26 átomos de carbono lineal o ramificado;
- A, A', A" y A'" representan, independientemente uno de otro, un radical del grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$,$-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$,
- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120 en los que x, y y/o z pueden ser también 0.

En particular se prefieren aquellos niotensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales, que de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, aparte de un radical R^1, que representa radicales hidrocarbilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente con 4 a 22 átomos de carbono, exhiben además un radical hidrocarbilo R^2 lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono, en los que x representa valores entre 1 y 90, preferiblemente representa valores entre 30 y 80 y en particular representa valores entre 30 y 60.

De modo particular 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 hidrocarbilo alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de

ellos, R^2 denomina un radical hidrocarbilo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de ellos y x representa valores entre 0,5 y 1,5 así como y representa un valor de por lo menos 15.

En el grupo de estos tensioactivos no iónicos se cuentan por ejemplo los 2-hidroxialquiléteres de alcohol graso C_{2-26}-$(PO)_1$-$(EO)_{15-40}$, en particular también los 2-hidroxideciléteres de alcohol graso C_{8-10}-$(PO)_1$-$(EO)_{22}$. De modo particular se prefieren además aquellos niotensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales, 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 hidrocarbilo 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 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, sin embargo preferiblemente representa $-CH_3$, y x y y, independientemente uno de otro, representan valores entre 1 y 32, en los que se prefieren niotensioactivos con $R^3 = -CH_3$ y se prefieren de modo muy particular valores para x de 15 a 32 y y de 0,5 y 1,5.

Otros niotensioactivos utilizables preferidos son los niotensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, en la cual R^1 y R^2 representan radicales hidrocarbilo 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-metil2-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 es ≥ 2, cada R^3 en la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ que está arriba puede ser diferente. R^1 y R^2 son preferiblemente radicales hidrocarbilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, en los que se prefieren de modo particular radicales con 8 a 18 átomos de C. Para el radical R^3 se prefieren de modo particular H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores preferidos de modo 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 que está arriba puede ser diferente, en caso que x ≥ 2. Por ello, la unidad de óxido de alquileno en el paréntesis cuadrado, puede variar. Si por ejemplo x representa 3, entonces el radical R^3 puede ser elegido para formar unidades de óxido de etileno (R^3 = H) o de óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden estar unidas mutuamente 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 había sido elegido para ello modo de ejemplo y puede ser bastante mayor, en lo cual la amplitud de variación aumenta con el valor creciente de x e incluye por ejemplo un número grande de grupos (EO), combinado con un número pequeño de grupos (PO), o a la inversa.

De modo particular preferiblemente los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de la fórmula que está arriba exhiben valores de k = 1 y j = 1, de modo que la fórmula precedente se simplifica hasta $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En esta última fórmula, R^1, R^2 y R^3 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. De modo particular se prefieren tensioactivos en los cuales los radicales R^1 y R^2 exhiben 9 a 14 átomos de C, R^3 representa H y x adopta valores de 6 a 15.

Finalmente han probado ser particularmente efectivos los tensioactivos no iónicos de la fórmula general R^1-$CH(OH)CH_2O$-$(AO)_w$-R^2, en la cual

- R^1 representa un radical alquilo o alquenilo C_{6-24} de cadena recta o ramificado, saturado o con una o varias insaturaciones;
- R^2 representa un radical hidrocarbilo con 2 a 26 átomos de carbono lineal o ramificado;
- A representa un radical del grupo de CH_2CH_2, $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, preferiblemente representa CH_2CH_2 y
- w representa valores entre 1 y 120, preferiblemente 10 a 80, en particular 20 a 40.

En el grupo de estos tensioactivos no iónicos se cuentan por ejemplo los 2-hidroxialquiléteres C_{4-22} de alcohol graso $(EO)_{10-80}$, en particular también los 2-hidroxideciléteres C_{8-12} de alcohol graso $(EO)_{22}$- y los 2-hidroxialquiléteres C_{4-22} de alcohol graso $(EO)_{40-80}$.

En diferentes formas de realización de la invención, en lugar de los hidroxiéteres mixtos cerrados con grupos terminales definidos anteriormente, pueden usarse también los correspondientes hidroxiéteres mixtos no cerrados con grupos terminales. Estos pueden satisfacer las fórmulas anteriores, en las cuales sin embargo R^2 es hidrógeno y R^1, R^3, A, A', A", A"", w, x, y y z son como se definió anteriormente.

Los agentes descritos en esta memoria, que comprenden por lo menos un tensioactivo no iónico, preferiblemente un tensioactivo no iónico del grupo de los hidroxiéteres mixtos, contiene tensioactivo en diferentes formas de realización en una cantidad, referida a la totalidad del peso del agente, de por lo menos 2 % en peso, preferiblemente por lo menos 5 % en peso. Las cantidades absolutas usadas por aplicación pueden estar por ejemplo en el intervalo de 0,5-10 g/trabajo, preferiblemente en el intervalo de 1-5 g/trabajo.

Como tensioactivos aniónicos son adecuados en los detergentes para vajillas todas las sustancias aniónicas con actividad superficial. Estas se caracterizan por un grupo aniónico que imparte solubilidad en agua como por ejemplo

un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipofílico con aproximadamente 8 a 30 átomos de C. Adicionalmente, en la molécula pueden estar presentes grupos glicol o poliglicoléter, éster, éter y amido así como grupos hidroxilo. Los tensioactivos aniónicos adecuados están presentes preferiblemente en forma de la sal de sodio, potasio y amonio así como de las sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 a 4 átomos de C en el grupo alcanol.

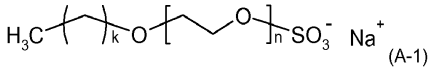
Son tensioactivos aniónicos preferidos los alquilsulfatos, alquilpoliglicoletersulfatos y ácidos etercarboxílicos con 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula.

Por ello, en diferentes formas de realización los detergentes para vajillas pueden contener por lo menos un tensioactivo de la fórmula R^4-O-$(AO)_n$-SO_3-X^+.

En esta fórmula R^4 representa un radical alquilo, arilo o alquiloarilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, preferiblemente un radical alquilo lineal no sustituido, de modo particular preferiblemente representan un radical alcohol graso. Los radicales R^1 preferidos son elegidos de entre radicales decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo y sus mezclas, en los que se prefieren los representantes con número par de átomos de C. De modo particular preferiblemente los radicales R^1 se derivan de alcoholes grasos C_{12}-C_{18}, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, lauril-, miristil-, cetil- o estearilalcohol o de oxoalcoholes C_{10}-C_{20}.

AO representa una agrupación óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO), preferiblemente una agrupación óxido de etileno. El índice n representa un número entero de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 20 y en particular de 2 a 10. De modo muy particular preferiblemente n representa los números 2, 3, 4, 5, 6, 7 o 8. X representa un catión monovalente o la n-ésima parte de un catión con n valencias, al respecto se prefieren los iones de metales alcalinos y entre ellos Na^+ o K^+, en los que se prefiere extraordinariamente Na^+. Otros cationes X^+ pueden ser elegidos de entre NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+}, y sus mezclas.

De modo particularmente preferido los tensioactivo aniónico son elegidos de entre sulfatos de alcoholéter graso de la fórmula A-1



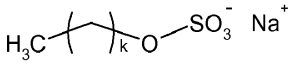
(A-1)

con k = 11 a 19, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 o 8. de modo muy particular son representantes preferidos sulfatos-Na de alcoholéter grasos C_{12-14} con 2 EO (k = 11-13, n = 2 en la fórmula A-1).

Los agentes pueden contener adicionalmente además o de modo alternativo por lo menos un tensioactivo de la fórmula R^5-A-$SO_3^-Y^+$.

En esta fórmula R^5 representa un radical alquilo, arilo o alquilarilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido y las agrupaciones -A- representan -O- o un enlace químico. En otras palabras, mediante la fórmula precedente se dejan describir tensioactivos de sulfato (A = O) o sulfonato (A = enlace químico). En función de la elección de las agrupación A se prefieren determinados radicales R^5. Para los tensioactivos de sulfato (A = O) R^5 representa preferiblemente un radical alquilo lineal no sustituido, de modo particular preferiblemente representa un radical alcohol graso. Los radicales R^5 preferidos son elegidos de entre radicales decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo y sus mezclas, en los que se refieren los representantes con número par de átomos de C. Los radicales R^5 preferidos de modo particular se derivan de alcoholes grasos C_{12}-C_{18}, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, lauril, miristil-, cetil- o estearilalcohol o de oxoalcoholes C_{10}-C_{20}. Y representa un catión monovalente o la n-ésima parte de un catión con n valencias, al respecto se prefieren los iones de metales alcalinos y entre ellos Na^+ o K^+, en los que se prefiere extraordinariamente Na^+. Otros cationes Y^+ pueden ser elegidos de entre NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+}, y sus mezclas.

Tales tensioactivos preferidos de modo particular son elegidos de entre los sulfatos de alcohol graso de la fórmula



con k = 11 a 19. De modo muy particular son representantes preferidos alcohol sulfatos-Na grasos C_{12-14} (k = 11-13).

Para los tensioactivos de sulfonato (A = enlace químico), R^5 representa preferiblemente un radical alquilarilo lineal o ramificado no sustituido. También en esta memoria X representa un catión monovalente o la n-ésima parte de un catión con n valencias, al respecto se prefieren iones de metales alcalinos y entre ellos Na^+ o K^+, en los que se prefiere extraordinariamente Na^+. Otros cationes X^+ pueden ser elegidos de entre NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+}, y sus mezclas. Tales tensioactivo pueden ser elegidos de entre alquilbencenosulfonatos lineales o ramificados.

En lugar de los tensioactivos mencionados o en unión con ellos, pueden usarse también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros, como betainas o compuestos de amonio cuaternario. Sin embargo, se prefiere que no se usen tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

En una forma preferida de realización, el agente descrito en esta memoria contiene adicionalmente otra sustancia auxiliar de lavado, preferiblemente por lo menos un ácido aminocarboxílico o por lo menos una sal de un ácido aminocarboxílico. El concepto de “ácido aminocarboxílico”, como se usa en esta memoria, denomina un aminoácido o un derivado de un aminoácido. Son representantes particularmente preferidos de la clase de los ácidos aminocarboxílicos el ácido metilglicinodiacético (MGDA) o sus sales así como ácido glutaminodiacético (GLDA) o sus sales o ácido etilendiaminodiacético o sus sales (EDDS). Asimismo son adecuados el ácido iminodisuccínico (IDS) y ácido iminodiacético (IDA). En el contexto de la presente invención, las sales de un ácido aminocarboxílico son las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, preferiblemente las sales de metales alcalinos, en particular las sales de sodio y potasio de un ácido aminocarboxílico. Los otros ácidos aminocarboxílicos presentes preferiblemente en los agentes descritos en esta memoria, son elegidos por ello de entre el grupo consistente en ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutaminodiacético (GLDA), ácido etilendiaminodiacético (EDDS), ácido iminodisuccínico (IDS) y ácido iminodiacético (IDA). De modo particular preferiblemente se trata de MGDA.

Los agentes de acuerdo con la invención contienen el por lo menos un ácido aminocarboxílico o la por lo menos una sal de un ácido aminocarboxílico, preferiblemente en cantidades de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 1 a 25 % en peso y en particular 5 a 20 % en peso.

Otras sustancias auxiliares de lavado, que pueden estar presentes en los detergentes para vajillas son en particular silicatos, silicatos de aluminio, carbonatos y ácidos di- y policarboxílicos orgánicos o sus sales. así mismo, naturalmente son utilizables mezclas de estas sustancias.

Por ejemplo pueden usarse silicatos cristalinos en forma de capas de la fórmula general $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$, en los que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferiblemente de 1,9 a 4, en los que para x se prefieren modo particular valores de 2, 3 o 4, y y representa un número de 0 a 33, preferiblemente de 0 a 20. Los silicatos cristalinos en forma de capas de la fórmula $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$ son distribuidos por ejemplo por la compañía Clariant GmbH (Alemania) bajo el nombre comercial Na-SKS. Son ejemplos de estos silicatos Na-SKS-1 ($Na_2Si_{22}O_{45} \cdot x\ H_2O$, kenyaita), Na-SKS-2 ($Na_2Si_{14}O_{29} \cdot x\ H_2O$, magadiita), Na-SKS-3 (Na2Si8O17 · x H2O) o Na-SKS-4 ($Na_2Si_4O_9 \cdot x\ H_2O$, makatita). Para el propósito de la presente invención son adecuados de modo particular los silicatos cristalinos en capas de la fórmula $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$, en los cuales x representa 2. En particular se prefieren tanto β- como también δ-disilicatos de sodio $Na_2Si_2O_5 \cdot y\ H_2O$ así como además sobre todo Na-SKS-5 (α-$Na_2Si_2O_5$), Na-SKS-7 (β-$Na_2Si_2O_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($NaHSi_2O_5 \cdot H_2O$), Na-SKS-10 ($NaHSi_2O_5 \cdot 3\ H_2O$, kanemita), Na-SKS-11 (t-$Na_2Si_2O_5$) y Na-SKS-13 ($NaHSi_2O_5$), en particular sin embargo Na-SKS-6 (δ-$Na_2Si_2O_5$).

Los detergentes para lavado automático de vajillas contienen típicamente una fracción en peso del silicato cristalino en forma de capas de la fórmula $NaMSi_xO2_{x+1} \cdot y\ H_2O$ de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 15 % en peso y en particular de 0,4 a 10 % en peso, referido en cada caso al peso total de este agente.

Son utilizables también los silicatos amorfos de sodio con un módulo $Na_2O:SiO_2$ 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 son preferiblemente de disolución retardada y exhiben propiedades de lavado secundario. El retardo de disolución frente a los silicatos amorfos de sodio convencionales puede haber sido causado al respecto de diferente manera, por ejemplo por tratamiento de la superficie, formación de material compuesto, compactación/espesamiento o por sobresecado. En el marco de esta invención se entiende por el concepto de “amorfo”, que el silicato no entrega reflejos agudos de Röntgen en experimentos de difracción de Röntgen, como son típicos para las sustancias cristalinas, sino que en todos los casos provocan uno o varios máximos de la radiación dispersa de Röntgen, que exhiben un ancho de varias unidades de grado del ángulo de difracción.

En el marco de la presente invención, se prefiere que esto(s) silicato(s), preferiblemente silicatos alcalinos, de modo particular preferiblemente disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, estén presentes en los agentes en cantidades de 1 a 40 % en peso, preferiblemente de 2 a 35 % en peso, referidas en cada caso al peso del detergente para lavadoras de vajillas.

Los detergentes para vajillas pueden contener, como otra sustancia auxiliar del lavado, en particular también fosfonatos. Como compuesto de fosfonato se usa preferiblemente un hidroxialcanofosfonato y/o aminoalcanofosfonato. Entre los hidroxialcanofosfonatos es de particular importancia el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Como aminoalcanofosfonatos entran en consideración preferiblemente etilendiaminotetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminopentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Los fosfonatos están presentes en los agentes preferiblemente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, en particular en cantidades de 0,5 a 8 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del peso del detergente para vajillas.

Otras sustancias auxiliares del lavado son los soportes alcalinos. Como soportes alcalinos son válidos por ejemplo hidróxidos de metales alcalino, carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, sesquicarbonatos de metales alcalinos, los mencionados silicatos alcalinos, metasilicatos alcalinos, y mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente, en las que en el sentido de esta invención, pueden usarse preferiblemente los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química con los restantes ingredientes de detergentes para lavadoras de vajillas, comparada con otras sustancias auxiliares de lavado, los hidróxidos de metales alcalinos opcionales son usados preferiblemente sólo en pequeñas cantidades, preferiblemente en cantidades por debajo de 10 % en peso, preferiblemente por debajo de 6 % en peso, de modo particular preferiblemente por debajo de 4 % en peso y en particular por debajo de 2 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del peso del detergentes para lavadoras de vajillas. De modo particular preferiblemente están presentes agentes, que respecto a su peso total son menores a 0,5 % en peso y en particular no están presentes hidróxido de metales alcalinos.

De modo particular se prefiere el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferiblemente carbonato(s) alcalino(s), de modo particular preferiblemente carbonato de sodio, en cantidades de 2 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 40 % en peso y en particular de 7,5 a 30 % en peso, referidas en cada caso al peso del detergente para lavadoras de vajillas. De modo particular preferiblemente están presentes agentes que, referidos al peso del detergente para lavadoras de vajillas, es son menores que 20 % en peso, preferiblemente menores que 17 % en peso, preferiblemente menores que 13 % en peso y en particular menores que 9 % en peso de carbonatos y/o hidrogenocarbonato(s), preferiblemente carbonato(s) alcalino(s), de modo particular preferiblemente carbonato de sodio.

Como otras sustancias orgánicas auxiliares del lavado se mencionan en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido asparagínico, poliacetales, dextrinas, otras sustancias coauxiliares de lavado así como los fosfonatos ya mencionados anteriormente como sustancias auxiliares del lavado.

Las sustancias orgánicas estructurales adecuadas son en particular por ejemplo los ácidos policarboxílicos (policarboxilatos) utilizables en forma del ácido libre y/o de su sal de sodio, en los que se entiende por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos, que en toda la molécula portan más que uno, en particular dos a ocho funciones ácido, preferiblemente dos a seis, en particular dos, tres, cuatro o cinco funciones ácido. Como ácidos policarboxílicos se prefieren con ello ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos y ácidos pentacarboxílicos, en particular ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos. Al respecto, los ácidos policarboxílicos pueden portar aún otros grupos funcionales, como por ejemplo grupos hidroxilo o amino. Aparte del ácido cítrico, estos son por ejemplo ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar (preferiblemente ácidos aldáricos, por ejemplo ácido galactárico y ácido glucárico), ácido nitrilotriacético (NTA), en tanto un uso así no sea objetado por razones ecológicas, así como mezclas de estos. también se cuentan en este grupo los ya mencionados ácidos aminocarboxílicos. Los ácidos libres poseen, aparte de su efecto auxiliar de lavado, típicamente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven con ello también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más suave del detergente para lavadoras de vajillas. En particular se menciona con ello ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, y cualesquier mezclas de estos.

Los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas pueden contener además un sulfopolímero. La fracción en peso del sulfopolímero en la totalidad del peso del detergente de acuerdo con la invención para vajillas es preferiblemente de 0,1 a 20 % en peso, en particular de 0,5 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,0 a 15 % en peso, en particular de 4 a 14 % en peso, sobre todo de 6 a 12 % en peso. El sulfopolímero es usado comúnmente en forma de una solución acuosa, en la que las soluciones acuosas contienen típicamente de 20 a 70 % en peso, en particular 30 a 50 % en peso, preferiblemente aproximadamente 35 a 40 % en peso de sulfopolímero.

Como sulfopolímero se usa preferiblemente un polisulfonato copolimérico, preferiblemente un polisulfonato copolimérico modificado de modo hidrófobo.

Los copolímeros pueden exhibir dos, tres, cuatro o más diferentes unidades de monómero. Los polisulfonatos copoliméricos preferidos contienen, aparte de monómero(s) que tiene(n) ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

Como ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) 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, independientemente uno de otro, representan -H,-CH_3, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo de cadena recta o ramificado, con una o varias insaturaciones, con 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alquenilo sustituidos con -NH_2, -OH o -COOH como se definieron anteriormente, o representan -COOH o -$COOR^4$, en la que R^4 es un radical hidrocarbilo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado, con 1 a 12 átomos de carbono.

Son ácidos carboxílicos insaturados preferidos de modo particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico,

ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. evidentemente son utilizables también los ácidos dicarboxílicos insaturados.

Los monómeros que tienen ácido sulfónico se prefieren aquellos de la fórmula

$$R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

en la que R^5 a R^7, independientemente uno de otro, representan -H, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo de cadena recta o ramificado, con una o varias insaturaciones, con 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alquenilo sustituidos con $-NH_2$, -OH o -COOH o representan -COOH o $-COOR^4$, en la que R^4 es un radical hidrocarbilo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que es elegido de entre $-(CH_2)_n-$ con n = 0 a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con k = 1 a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de las fórmulas

$$H_2C=CH\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$H_2C=C(CH_3)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$HO_3S\text{-}X\text{-}(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H,$$

en las cuales R^6 y R^7 son elegidos, independientemente uno de otro, de entre -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$,$-CH_2CH_2CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$ y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que es elegido de entre $-(CH_2)_n-$ con n = 0 a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con k = 1 a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

Al respecto, son monómeros preferidos de modo particular que tienen grupos ácido sulfónico, ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno 1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 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 de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico, en algunos o todos los grupos ácido sulfónico, puede estar intercambiado por iones metálicos, preferiblemente iones de metales alcalinos y en particular por iones de sodio. De acuerdo con la invención se prefiere el uso de copolímeros que tienen grupos ácido sulfónico parcial o totalmente neutralizados.

La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferiblemente está, para copolímeros que contiene sólo monómeros que tienen grupos ácido carboxílico y monómeros que tienen grupos ácido sulfónico, preferiblemente en cada caso en 5 a 95 % en peso, de modo 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, para ello los monómeros son elegidos preferiblemente de entre los mencionados anteriormente.

La masa molar de los sulfocopolímeros usados preferiblemente puede ser modificada, para ajustar las propiedades de los polímeros al propósito deseado de aplicación. Los detergentes preferidos para vajillas están caracterizados porque los copolímeros exhiben masas molares de 2000 a 200.000 $gmol^{-1}$, preferiblemente de 4000 a 25.000 $gmol^{-1}$ y en particular de 5000 a 15.000 $gmol^{-1}$.

Los detergentes para vajillas pueden contener además otros polímeros. Entre el grupo de los polímeros adecuados se cuentan en particular los polímeros con actividad limpiadora, por ejemplo los polímeros abrillantadores y/o polímeros eficaces para eliminar la dureza.

Los polímeros utilizables preferidos provienen del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)-acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/alquimetacrilato/alquilaminoetilmetacrilato/alquilmetacrilato así como los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados transformados en derivado catiónico y dado el caso otros monómeros iónicos o no ionógenos.

Otros polímeros utilizables provienen del grupo de los copolímero de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio /ácido acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio, los copolímero de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio /ácido metacrílico así como sus sales alcalinas y de amonio y los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.

Los polímeros catiónicos utilizables provienen del grupo de los derivados de celulosa cuaternizados, los polisiloxanos con grupos cuaternarios, los derivados catiónicos de guar, las sales poliméricas de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ácido acrílico y ácido metacrílico y sus ésteres y amidas, los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternizados del dialquilaminoacrilato y -metacrilato, los copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, los polivinilalcoholes cuaternizados o los polímeros indicados bajo las denominaciones INCI Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

Las cantidades indicadas anteriormente para los tensioactivos y sustancias auxiliares del lavado descritos, se refieren usualmente a las cantidades que son usadas cuando el respectivo tensioactivo o las respectivas sustancias auxiliares del lavado son usados solos, en tanto no se indique explícitamente de otro modo. Por ello, es evidente que en el uso de varios tensioactivos o sustancias auxiliares del lavado, deben ajustarse de modo correspondiente los datos de cantidades.

Preferiblemente los agentes de la presente invención contienen por lo menos una preparación de enzimas o composición de enzimas, que contienen una o varias enzimas. Las enzimas adecuadas comprenden, sin estar limitadas por ello, proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, β-glucanasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferiblemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles para el uso en detergentes para vajillas, variantes mejoradas que pueden ser usadas preferiblemente de manera correspondiente. Los agentes 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 métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento de Biuret.

Las proteasas pertenecen en general a las enzimas con mayor importancia técnica. Causan la degradación de suciedades que tienen proteína sobre el artículo que va a ser limpiado. A su vez, entre ellas son importantes de modo particular las proteasas del tipo de la subtilisina (subtilasas, subtilopeptidasas, EC 3.4.21.62), que debido a los aminoácidos con eficacia catalítica, son serin-proteasas. Actúan como endopeptidasas no especificas e hidrolizan cualquier enlace de amida, que está en el interior de péptidos o proteínas. Su pH óptimo está usualmente en el ámbito claramente alcalino. Las subtilasas se forman de manera natural en los microorganismos. Entre ellos, se forman en particular en la especie Bacillus y debe mencionarse la subtilisina secretada como el grupo más importante dentro de las subtilasas.

Son ejemplos de las proteasas del tipo de la subtilisina usadas preferiblemente en agentes de limpieza y detergentes, las subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa de Bacillus lentus, en particular de Bacillus lentus DSM 5483, subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7 que van a ser asignadas en el sentido estricto a las subtilasas, aunque ya no a las subtilisinas, así como variantes de las proteasas mencionadas, que exhiben una secuencia de aminoácidos modificada frente a la proteasa de partida. Las proteasas son modificadas mediante procedimientos focalizados o accidentales conocidos a partir del estado de la técnica y así son optimizados por ejemplo para el uso en agentes de limpieza y detergentes para vajillas. A ellos pertenecen la mutagénesis puntual, mutagénesis de eliminación o inserción, o fusión con otras proteínas o partes de proteínas. De este modo, para la mayoría de las protestas conocidas a partir del estado de la técnica, se conocen variantes modificadas de modo correspondiente.

Ejemplos de amilasas utilizables son α-amilasas de Bacillus licheniformis, de B. amiloliquefaciens, de B. stearothermophilus, de Aspergillus niger y A. oryzae así como los perfeccionamientos mejorados de las amilasas mencionadas anteriormente, para el uso en detergentes para vajillas. Además, para este propósito se enfatiza la α-amilasa de Bacillus sp. A 7-7 (DSM 12368) y die ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTase) de B. agaradherens (DSM 9948).

Además son utilizables las lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también para generar perácidos a partir de precursores adecuados. A ellas pertenecen por ejemplo las lipasas obtenibles o mejoradas originalmente a partir de Humicola lanuginosa (Thermomyces lanuginosus), en particular aquellas con el intercambio de aminoácidos D96L.

Además pueden usarse enzimas que se compilan bajo el concepto de hemicelulasas. A ellas pertenecen por ejemplo mananasas, xantanoliasas, pectinaliasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatoliasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanasas y β-glucanasas. Entre estas últimas se mencionan en particular las licheninasas.

Para elevar el efecto blanqueador pueden usarse oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como halo-, cloro-, bromo-, lignino-, glucosa- o mangano-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De modo ventajoso se añaden adicionalmente preferiblemente compuestos orgánicos, de modo particular preferiblemente aromáticos, que interactúan con las enzimas, para fortalecer

(mejorador) la actividad de las oxidorreductasas en cuestión o para garantizar (mediadores) el flujo de electrones entre las enzimas oxidantes y las suciedades, para potenciales redox fuertemente diferentes.

Una enzima puede ser protegida de modo particular durante el almacenamiento, contra deterioros como por ejemplo inactivación, desnaturalización o descomposición acaso por efectos físicos, oxidación o escisión proteolítica. En la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas está presente una inhibición de la proteólisis de modo particular preferiblemente, en particular del agente proteasa. Con este propósito, los detergentes para vajillas pueden contener estabilizantes; el suministro de tales agentes representa una forma preferida de realización de la presente invención.

Por regla general, las proteasas y amilasas con actividad limpiadora no son suministradas en forma de la proteína pura, sino más bien en forma de preparaciones estabilizadas, que pueden ser almacenadas y transportadas. entre estas preparaciones confeccionadas previamente se cuentan por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión, liofilización o, en particular en agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente tan concentradas como sea posible, pobres en agua y/o adicionadas con estabilizantes u otros agentes 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 las enzimas están atrapadas como en un gel congelado o en aquellas de tipo núcleo-concha, en el cual un núcleo que tiene enzima está recubierto con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o sustancias químicas. En capas superpuestas pueden aplicarse además otros principios activos, por ejemplo estabilizantes, emulsificantes, pigmentos, agentes blanqueadores o colorantes. Tales cápsulas son aplicadas de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por sacudimiento o con rodillos o en procesos de lecho fluido. de modo ventajoso, tales granulados son pobres en polvo fino y estables al almacenamiento, debido al recubrimiento, por ejemplo por aplicación de formadores poliméricos de película.

Además, es posible confeccionar dos o más enzimas juntas, de modo que un granulado individual exhibe varias actividades de enzima.

Como es evidente a partir de las realizaciones precedentes, la enzima-proteína forma solo una fracción de la totalidad del peso de las preparaciones usuales de enzima. Las preparaciones de proteasas y amilasas usadas preferiblemente contienen entre 0,1 y 40 % en peso, preferiblemente entre 0,2 y 30 % en peso, de modo particular preferiblemente entre 0,4 y 20 % en peso y en particular entre 0,8 y 10 % en peso de la proteína de enzima.

En particular se prefieren aquellos detergentes para vajillas que, en cada caso referido a la totalidad de su peso, contienen 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.

Las composiciones descritas en esta memoria pueden incluir también estabilizantes de enzimas. Un grupo de estabilizantes son inhibidores reversibles de proteasa. Frecuentemente se usan para ello clorhidrato de benzamidina, bórax, ácido bórico, ácido borónico o sus sales o ésteres, entre ellos sobre todo derivados con grupos aromáticos, por ejemplo ácidos fenilborónicos sustituidos en orto, meta o para, en particular ácidos 4-formilfenil-borónicos, o bien las sales o ésteres de los compuestos mencionados. También con este propósito se usan peptidoaldehídos, es decir oligopéptidos con extremo C reducido, en particular aquellos de 2 a 50 monómeros. A los inhibidores de proteasa reversibles peptídicos pertenecen entre otros, ovomucoide y leupeptina. También son adecuados para ello inhibidores específicos de péptido reversibles para la proteasa subtilisina así como proteínas de fusión de proteasas e inhibidores específicos de péptido.

Otros estabilizantes de enzimas son los aminoalcoholes como mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos alifáticos hasta C_{12}, como por ejemplo ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados. También son adecuados para este propósito alcoxilatos de amida grasa cerrados en el grupo terminal. Otros estabilizantes de enzimas son conocidos por los expertos a partir del estado de la técnica.

Los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas pueden contener como otro componente un agente blanqueador, en el que se prefieren agentes blanqueadores de oxígeno. Entre los compuestos que entregan H_2O_2 que sirven como agente blanqueador, tienen particular importancia el percarbonato de sodio, el perboratotetrahidrato de sodio y el perboratomonohidrato de sodio. Otros agentes blanqueadores viables son por ejemplo peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales o perácidos que entregan H_2O_2, como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftaloiminoperácido o ácido diperdodecanodioico.

Además pueden usarse también agentes blanqueadores del grupo de los agentes 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 de modo particular los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Son utilizables además todos los otros agentes de blanqueo de peróxido

orgánicos o inorgánicos conocidos por los expertos a partir del estado de la técnica. Como agentes blanqueadores se prefieren de modo particular los percarbonatos y aquí en particular percarbonato de sodio.
Los detergentes de acuerdo con la invención para lavado automático de vajillas preferidos se caracterizan porque contienen un agente blanqueador de oxígeno, preferiblemente percarbonato de sodio, de modo particular preferiblemente un percarbonato de sodio recubierto. La fracción en peso del agente blanqueador, referida a la totalidad del peso del detergente o agente de limpieza, está en formas preferidas de realización entre 1 y 35 % en peso, preferiblemente entre 2,5 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,5 a 20 % en peso y en particular entre 5 y 15 % en peso.

En diferentes formas de realización de la invención, los detergentes para lavadoras de vajillas contienen adicionalmente por lo menos un activador de blanqueo. Como activadores de blanqueo pueden usarse compuestos que bajo condiciones de perhidrólisis dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferiblemente 1 a 10 átomos de C, en particular 2 a 4 átomos de C, y/o dado el caso ácido perbenzoico sustituido. de todos los activadores de blanqueo conocidos por los expertos a partir del estado de la técnica, se usan de modo particular preferiblemente alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS). También pueden usarse combinaciones de activadores convencionales de blanqueo. Como activador de blanqueo se prefiere de modo muy particular TAED, en particular en combinación con un agente de blanqueo de percarbonato, preferiblemente percarbonato de sodio.

Estos activadores de blanqueo son usados preferiblemente en cantidades de hasta 10 % en peso, en particular 0,1 % en peso a 8 % en peso, de modo particular 2 a 8 % en peso y de modo particular preferiblemente 2 a 6 % en peso, referidos en cada caso a la totalidad del peso del agente.

Adicionalmente o alternativamente a los activadores convencionales de blanqueo, los detergentes de acuerdo con la invención para lavadoras 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 refuerzan el blanqueo como por ejemplo complejos de sales o complejos de carbonilo de Mn, -Fe, -Co, -Ru o -Mo. También son utilizables como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, -Fe, -Co, -Ru, -Mo, -Ti, -V y -Cu con ligandos de trípode que tienen N así como complejos de amina de Co, -Fe, -Cu y -Ru.

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

De acuerdo con la invención se prefieren los detergentes para lavado automático de vajillas, caracterizados porque además contienen un catalizador de blanqueo elegido de entre el grupo de las sales de metales de transición y complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, preferiblemente del grupo de los complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me_3-TACN) o 1,2, 4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononan(Me_4-TACN), puesto que mediante los catalizadores de blanqueo mencionados anteriormente puede mejorarse de manera significativa en particular los resultados de la limpieza.

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

En general, el valor de pH del detergente para vajillas puede ser ajustado mediante los reguladores usuales de pH, en lo cual el valor de pH es elegido dependiendo del propósito de uso deseado. En diferentes formas de realización, el valor de pH está en un intervalo de 5,5 a 10,5, preferiblemente 5,5 a 9,5, de modo particular preferiblemente mayor que 7, de modo muy particular preferiblemente mayor que 7,5 y en particular mayor que 8, 5. Usualmente un cuerpo moldeado de detergente para vajillas, por ejemplo un comprimido, exhibe al respecto un valor de pH mayor que 10 y, en una forma preferida de realización por uso del detergente para vajillas, en el licor de lavado se obtiene un valor de pH entre 9 y 10, por ejemplo 9,5.

Como medios de ajuste de pH sirven los ácidos y/o álcalis, preferiblemente álcalis. Son ácidos adecuados en particular los ácidos orgánicos como el ácido acético, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico, ácido adípico, ácido málico, ácido tartárico y ácido glucónico o también ácido amidosulfónico. Aparte de ello, pueden usarse también los ácidos minerales ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico o sus mezclas. Las bases adecuadas provienen del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular los hidróxidos de metales alcalinos, de los cuales se prefieren hidróxido de potasio y sobre todo hidróxido de sodio. De modo particular se prefiere sin embargo el álcali volátil, por ejemplo en forma de amoníaco y/o alcanolaminas, que pueden contener hasta 9 átomos de C en la molécula. Para ello, la alcanolamina es elegida preferiblemente de entre el grupo que consiste en mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas.

Para el ajuste y/o estabilización del valor de pH, el agente de acuerdo con la invención puede contener también una o varias sustancias amortiguadoras (agentes amortiguadores INCI), usualmente en cantidades de 0,001 a 5 % en peso. Se prefieren sustancias amortiguadoras, que de modo similar son formadores de complejos o incluso formadores de quelatos (formadores de quelatos, agentes quelantes INCI). Las sustancias amortiguadoras preferidas de modo particular son el ácido cítrico o los citratos, en particular los citratos de sodio y potasio, por ejemplo citrato de trisodio $\cdot 2H_2O$ y citrato de tripotasio $\cdot H_2O$.

Los inhibidores de corrosión del vidrio impiden la ocurrencia de turbideces, estrías y arañazos pero también la irisación de la superficie del vidrio de vidriería lavada en máquina. Los inhibidores preferidos de corrosión del vidrio provienen del grupo de las sales de magnesio y zinc, así como de los complejos de magnesio y zinc. En el marco de la presente invención, el contenido de la sal de zinc en detergentes para vajillas está preferiblemente entre 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente entre 0,2 a 4 % en peso y en particular entre 0,4 a 3 % en peso, o el contenido de zinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) está entre 0,01 a 1 % en peso, preferiblemente entre 0,02 a 0,5 % en peso y en particular entre 0,04 a 0,2 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del peso del agente que tiene inhibidor de corrosión de vidrio.

Como aceites esenciales o sustancias aromatizantes, en el marco de la presente invención, pueden usarse compuestos odoríferos individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Sin embargo, preferiblemente se usan mezclas de diferentes sustancias odoríferas, que conjuntamente generan una nota de aroma correspondiente. Tales aceites esenciales pueden contener también mezclas odoríferas naturales, como son accesibles de fuentes vegetales, por ejemplo aceite de pino, aceite cítrico, aceite de jazmín, aceite de patchulí, aceite de rosas o aceite Ilang-Ilang.

Además, en los agentes pueden estar presentes agentes conservantes. son adecuados por ejemplo agentes conservantes del grupo de los alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos y/o sus sales, ésteres de ácidos carboxílicos, amidas grasas, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales y formales de oxígeno, de nitrógeno, benzamidinas, isotiazoles y sus derivados como isotiazolinas y isotiazolinonas, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos antimicrobianos con actividad de superficie, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, Iodo-2-propinil-butil-carbamato, yodo, yodóforos y peróxidos. Los principios activos antimicrobianos preferidos son elegidos preferiblemente de entre el grupo que comprende etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, diclorhidrato de N,N'-(1,10-decanodiildi-1-piridinil-4-iliden)-bis-(1-octanamin), N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecanodiimidamida, compuestos cuaternarios antimicrobianos con actividad de superficie, guanidinas. Sin embargo, los agentes conservantes preferidos de modo particular son elegidos de entre el grupo que comprende ácido salicílico, tensioactivos cuaternarios, en particular cloruro de benzalconio e isotiazoles y sus derivados como isotiazolinas e isotiazolinonas.

En general la confección de los detergentes para lavado automático de vajillas descritos en esta memoria puede ocurrir de diferentes maneras. Los agentes pueden estar presentes en formas de ofrecimiento sólidas o líquidas así como combinación de formas sólidas y líquidas. Como formas sólidas de oferta son adecuadas en particular polvos, granulados, extrudidos, productos compactados, en particular comprimidos. Las formas de oferta líquidas a base de agua y/o solventes orgánicos pueden estar presentes en forma espesa de geles. Los agentes pueden ser confeccionados en forma de productos de una fase o de varias fases. Las fases individuales de productos de varias fases pueden exhibir el mismo o diferentes estados de agregación.

Los detergentes para vajillas pueden estar presentes como cuerpos moldeados. Para facilitar la desintegración de tales cuerpos moldeados preparados con anterioridad, es posible incorporar en estos agentes sustancias auxiliares de desintegración, los denominados agentes de desintegración de comprimidos, para acortar los tiempos de desintegración. Se entiende por agentes de desintegración de comprimidos o aceleradores de desintegración, las sustancias auxiliares que cuidan de la rápida desintegración de comprimidos en agua u otros medios, y cuidan de la pronta liberación del principio activo. Preferiblemente pueden usarse agentes auxiliares de desintegración, en cantidades de 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente 3 a 7 % en peso y en particular 4 a 6 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del peso del agente que tiene el agente auxiliar de desintegración.

Preferiblemente, los detergentes para lavadoras de vajillas descritos en esta memoria son confeccionados previamente en unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferiblemente las cantidades de sustancias con actividad de limpieza necesarias para el proceso de limpieza. Las unidades de dosificación preferidas exhiben un peso entre 12 y 30 g, preferiblemente entre 14 y 26 g y en particular entre 16 y 22 g. El volumen de las unidades de dosificación mencionadas anteriormente así como su forma tridimensional son elegidas con particular preferencia de modo que se garantice una facilidad de dosificación de las unidades confeccionadas previamente, mediante la cámara de dosificación de una lavadora automática para vajillas. Por ello, el volumen de la unidad de dosificación está entre 10 y 35 ml, preferiblemente entre 12 y 30 ml.

En una forma preferida de realización los detergentes para lavadoras de vajillas, en particular las unidades de dosificación alistadas previamente, pueden exhibir una envoltura soluble en agua. Esta está formada preferiblemente de un material en lámina soluble en agua que es elegido de entre el grupo consistente en polímeros o mezclas de polímeros. La envoltura puede estar formada de una o de dos o más capas del material en lámina soluble en agua. El material en lámina soluble en agua de la primera capa y la segunda capa, en caso de estar presente, pueden ser iguales o diferentes. De modo particular se prefieren láminas que por ejemplo pueden adherirse y/o soldarse a empaques como tubos o cojines, después de lo cual son llenados con un agente.

El empaque soluble en agua puede exhibir una o varias cámaras. El agente puede estar presente en una o varias cámaras, en caso de estar presentes, de la envoltura soluble en agua. La cantidad de agente corresponde preferiblemente a la totalidad o a la mitad de la dosificación que es requerida para un procedimiento de lavado.

Se prefiere que la envoltura soluble en agua contenga polivinilalcohol o un copolímero de polivinilalcohol. Las envolturas solubles en agua que contienen polivinilalcohol o un copolímero de polivinilalcohol, exhiben una buena estabilidad para una solubilidad en agua suficientemente elevada, en particular solubilidad en agua fría.

Las láminas solubles en agua adecuadas para la fabricación de envolturas solubles en agua, se basan preferiblemente en un polivinilalcohol o un copolímero de polivinilalcohol, cuyo peso molecular está en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 $gmol^{-1}$, preferiblemente de 20.000 a 500.000 $gmol^{-1}$, de modo particular preferiblemente de 30.000 a 100.000 $gmol^{-1}$ y en particular de 40.000 a 80.000 $gmol^{-1}$.

La fabricación de polivinilalcohol ocurre usualmente mediante hidrólisis de polivinilacetato, puesto que no es posible la ruta de síntesis directa. Lo mismo vale para copolímeros de polivinilalcohol, que son fabricados de manera correspondiente a partir de copolímero de polivinilacetato. Se prefiere cuando al menos una capa de la envoltura soluble en agua comprende un polivinilalcohol cuyo grado de hidrólisis totaliza 70 a 100 % molar, preferiblemente 80 a 90 % molar, de modo particular preferiblemente 81 a 89 % molar y en particular 82 a 88 % molar.

A un material de lámina adecuado que contiene polivinilalcohol para la fabricación de la envoltura soluble en agua, puede agregarse adicionalmente un polímero elegido de entre el grupo que comprende (co)polímeros que tienen ácido (met)acrílico, poliacrilamidas, polímeros de oxazolina, poliestirenosulfonatos, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, ácido poliláctico o mezclas de los polímeros mencionados anteriormente. Un polímero adicional preferido son los ácidos polilácticos.

Los copolímeros preferidos de polivinilalcohol comprenden como otro monómero, aparte de vinilalcohol, ácidos dicarboxílicos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido itacónico, ácido malónico, ácido succínico y mezclas de ellos, en los que se prefiere el ácido itacónico.

Así mismo los copolímeros preferidos de polivinilalcohol comprenden, aparte de vinilalcohol, un ácido carboxílico con insaturación etilénica, su sal o sus ésteres. De modo particular preferiblemente tales copolímeros de polivinilalcohol contienen, aparte de vinilalcohol, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o mezclas de ellos.

Puede preferirse que el material de láminas contenga otros aditivos. El material de láminas puede contener por ejemplo plastificantes como dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, manitol o mezclas de ellos. Otros aditivos comprenden por ejemplo agentes auxiliares de liberación, agentes de relleno, agentes de entrecruzamiento, tensioactivos, antioxidantes, sustancias que absorben UV, agentes antibloqueo, agentes antiadherentes o mezclas de ellos.

Las láminas solubles en agua adecuadas para el uso en las envolturas solubles en agua de los empaques solubles con agua de acuerdo con la invención, son láminas que son distribuidas por la compañía MonoSol LLC por ejemplo bajo la denominación M8630, C8400 o M8900. Otras láminas adecuadas comprenden láminas con la denominación Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC o Solublon® KL de der Aicello Chemical Europe GmbH o die Folien VF-HP de Kuraray.

Los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas obedecen preferiblemente la siguiente receta marco:

Tabla 1: Formulación sólida libre de fosfato para detergentes para vajillas (comp.)

Materia prima	Cantidad (% en peso)
Citrato de Na (Dihidrato/anhidrato)	15,00-20,00
Fosfonato (por ejemplo HEDP)	2,50-7,50
MGDA/GLDA	0,00-25,00
Disilicato de sodio	5,00-35,00
Soda	12,50-25,00
Percarbonato de Na	10,00-15,00
Catalizador de blanqueo	0,02-0,50
TAED	1,00-5,00
Niotensioactivo	1,50-10,00
Policarboxilato	3,00-10,00
Copolímero catiónico	0,25-1,5
PVP (con entrecruzamiento transversal)	0,00-1,50
Proteasa	1,00-5,00
Amilasa	0,30-3,00
Benzotriazol (protección de plata)	0,00-0,50
Perfume	0,05-0,2
Colorante	0,00-1,00
Acetato de Zn anhidro	0,00-0,30
Sulfato de Na	0,00-25,00
Agua	0,00-2,50
Agente de ajuste de pH (ácido cítrico)	0,50-2,50
Agente auxiliar de proceso	0,00-5,00

Aparte de un comprimido de detergente de acuerdo con la invención de varias fases para vajillas de las siguientes composiciones E1, en las cuales la fase de enzimas puede contener tanto dihidrato de citrato de sodio como también anhidrato de citrato de sodio, se fabricaron también las formulaciones V1 y V2 de comparación, en las cuales la fase de enzimas contenía exclusivamente dihidrato o exclusivamente anhidrato. Todos los datos de cantidades están aquí en % en peso.

Materia prima	E1	V1	V2
Fase 1			
Dihidrato de citrato de sodio	2,51	2,51	2,51
HEDP	4,52	4,52	4,52
MGDA	11,05	11,05	11,05
Soda	15,07	15,07	15,07
Percarbonato de sodio	14,57	14,57	14,57
Catalizador de blanqueo	0,03	0,03	0,03
Tensioactivo no iónico	5,28	5,28	5,28
Benzotriazol	0,30	0,30	0,30
Copolímero de policarboxilato	4,77	4,77	4,77
Polímero catiónico	0,50	0,50	0,50
Solución colorante	0,35	0,35	0,35
Polietilenglicol 4000	1,31	1,31	1,31
Fase 2			

(continuación)

Materia prima	E1	V1	V2
Dihidrato de citrato de sodio	7,64	10,90	--
Anhidrato de citrato de sodio	3,27	--	10,90
MGDA	1,91	1,91	1,91
TAED	2,91	2,91	2,91
Tensioactivo no iónico	1,51	1,51	1,51
Copolímero de policarboxilato	2,46	2,46	2,46
Proteasa	4,82	4,82	4,82
Amilasa	1,31	1,31	1,31
Perfume	0,15	0,15	0,15
Solución colorante	0,45	0,45	0,45
Polietilenglicol 4000	0,55	0,55	0,55
Acetato de Zn anhidro	0,20	0,20	0,20
Núcleo			
Ácido cítrico anhidro	0,24	0,24	0,24
Anhidrato de citrato de sodio	1,70	1,70	1,70
HEDP	1,69	1,69	1,69
MGDA	1,57	1,57	1,57
Disilicato	3,01	3,01	3,01
Bicarbonato de sodio	1,25	1,25	1,25
Soda	1,27	1,27	1,27
Niotensioactivo	0,12	0,12	0,12
Copolímero de policarboxilato	0,96	0,96	0,96
Solución de colorante	0,12	0,12	0,12
Agua	0,12	0,12	0,12
Adhesivo para el núcleo			
Polietilenglicol 4000	0,50	0,50	0,50

El poder de limpieza fue determinado en máquinas domésticas Miele en el programa de 45° (dureza de agua: 21 °dH). Al respecto se usó, por un lado, un comprimido de detergente para vajillas recientemente fabricado, por el otro lado se usaron comprimidos que habían sido almacenados por cuatro semanas a 40 °C. Después del procedimiento de lavado se evaluó visualmente la vajilla, y se valoró en virtud de una escala de 1 a 10, en la cual valores elevados representaban un mejor poder de limpieza. en la siguiente tabla se reproducen los resultados:

	Té(Assam)		Yema de huevo		Carne picada	
	Reciente	Después de almacenamiento	Reciente	Después de almacenamiento	Reciente	Después de almacenamiento
E1	5,6	3,4	6,0	6,2	8,3	9,1
V1	4,7	2,6	5,6	5,5	8,4	9,3
V2	4,9	2,6	5,7	5,3	8,8	8,3

Se ve que los comprimidos de acuerdo con la invención, que en la fase de enzimas contenían ambas calidades de citrato, exhiben un mejorado poder de limpieza en té Assam frente a las formulaciones de comparación, que en cada caso contenían sólo una de las dos calidades de citrato. Esto aplica tanto a los comprimidos recientemente preparados, como también a los comprimidos almacenados. además, después del almacenamiento ocurre un mejoramiento en las suciedades sensibles a las enzimas (yema de huevo, carne picada).

En otro ensayo se midió la dureza de los comprimidos de detergentes para vajillas fabricados de acuerdo con las recetas mencionadas anteriormente, mediante un aparato Schleuniger. Para ello se ejerce presión en ambos lados del comprimido, hasta que el comprimido se rompe; la fuerza aplicada es medida en N. Es deseable una dureza estable de ruptura, que simultáneamente permita una buena solubilidad. Los comprimidos muy duros no se disuelven con la suficiente rapidez, de modo que no son aplicables en programas cortos, puesto que sus principios activos son liberados sólo con retardo. En la siguiente tabla se reproducen los resultados de una determinación por triplicado:

	Dureza
E1	386 N
V1	373 N
V2	Sobrecarga

Sobrecarga significa que la máxima fuerza del aparato (400N) no es suficiente para quebrar los comprimidos.

Los ensayos permiten concluir que la combinación de las dos calidades de citrato en comprimidos de detergentes para vajilla conducen a un poder de limpieza mejorado y a una mejor estabilidad en el almacenamiento, en particular para condiciones críticas de almacenamiento con temperatura elevada. Además, los comprimidos exhiben una dureza mejorada de ruptura.

REIVINDICACIONES

1. Detergente en varias fases, libre de fosfatos para vajillas, en particular detergente para lavadoras para vajillas, que en una fase contiene por lo menos una enzima, caracterizado porque la fase que contiene enzima contiene además una mezcla de dihidrato de citrato de sodio y anhidrato de citrato de sodio en una relación en peso de 1:5 a 5:1.

2. Detergente para vajillas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el dihidrato de citrato de sodio y el anhidrato de citrato de sodio están presentes en la fase de enzimas en cada caso en una cantidad de 5 a 45 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 10 a 30 % en peso.

3. Detergente para vajillas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la relación en peso de dihidrato de citrato de sodio a anhidrato de citrato de sodio es preferiblemente 1:4 a 4:1.

4. Detergente para vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la por lo menos una enzima es elegida preferiblemente de entre el grupo que comprende proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, β-glucanasas, perhidrolasas, oxidorreductasas así como mezclas de las mismas, de modo particular preferiblemente del grupo consistente en amilasas, proteasas y mezclas de las mismas.

5. Detergente para vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente contiene además por lo menos un ácido aminocarboxílico, elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutaminodiacético (GLDA), ácido etilendiaminodiacético (EDDS), ácido iminodisuccínico (IDS) y ácido iminodiacético (IDA).

6. Detergente para vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el por lo menos un ácido aminocarboxílico es MGDA.

7. Detergente para vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el detergente para vajillas contiene por lo menos otro componente, preferiblemente por lo menos otros dos componentes, elegidos de entre el grupo consistente en tensioactivos, en particular tensioactivos no iónicos y/o aniónicos, otras sustancias auxiliares del lavado, espesantes, agentes de secuestración, electrolitos, inhibidores de corrosión, en particular agentes protectores de plata, inhibidores de corrosión de vidrio, inhibidores de espuma, colorantes, sustancias aromatizantes, sustancias amargas, principios activos antimicrobianos y agentes auxiliares de desintegración.

8. Detergente para vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque está presente en forma de un cuerpo moldeado, en particular en forma de un comprimido.

9. Uso de un detergente para vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en un procedimiento para lavado automático de vajillas.

10. Procedimiento para el lavado automático de vajillas, caracterizado porque se usa un detergente para vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.