(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 786 102**

(51) Int. Cl.:

C11D 3/04 (2006.01)
C11D 3/16 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2012** **PCT/EP2012/060105**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012** **WO12175292**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2012** **E 12724981 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020** **EP 2723844**

(54) Título: **Detergente para vajillas con protección mejorada para la decoración**

(30) Prioridad:

21.06.2011 DE 102011077865

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

EITING, THOMAS;
MUSSMANN, NINA;
BASTIGKEIT, THORSTEN;
BENDA, KONSTANTIN;
KESSLER, ARND;
MAISEY, CLARISSA y
SCHUL, DOMINIQUE

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 786 102 T3

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

DESCRIPCIÓN

Detergente para vajillas con protección mejorada para la decoración

El presente documento describe detergentes para el lavado automático de vajillas, así como procedimientos para el lavado automático de vajillas, usando estos detergentes para vajillas, así como el empleo de estos detergentes para vajillas para disminuir la corrosión de vidrio y porcelana y/o para el mejoramiento de la protección de la decoración.

Los detergentes para vajillas están a disposición del usuario en una multiplicidad de formas ofrecidas. Aparte de los detergentes líquidos tradicionales para el lavado manual de vajillas, con la difusión de lavadoras domésticas para vajillas, han ganado una gran importancia en particular los detergentes para el lavado automático de vajillas. Estos detergentes para el lavado automático de vajillas son ofrecidos al usuario típicamente en forma sólida, por ejemplo como polvo o como comprimidos, aunque de manera creciente también en forma líquida.

Uno de los objetivos principales del fabricante de detergentes para el lavado automático, es el mejoramiento del desempeño de limpieza y enjuague final de estos agentes, en el que recientemente se ha puesto una atención reforzada al desempeño de limpieza y enjuague final en ciclos de limpieza a baja temperatura o en sitios de limpieza con consumo reducido de agua. Sin embargo, aparte del desempeño de limpieza y enjuague final de estos agentes, es deseable también que los agentes satisfagan de manera ventajosa otras funciones.

En el lavado de vajillas pueden ocurrir problemas por ejemplo en el vidrio y porcelana. El vidrio y la porcelana se corroen en el curso del tiempo después del frecuente lavado, y en particular con el transcurso del tiempo se erosiona la decoración que se encuentra sobre el vidrio y la porcelana. Mediante el uso de inhibidores especiales de la corrosión, como por ejemplo sales de zinc, puede disminuirse la corrosión de vidrio y porcelana así como la erosión de la decoración. El documento internacional WO 07/049250 A1 se ocupa de una eliminación mejorada de la suciedad mediante detergentes para el lavado automático de vajillas. El documento internacional WO 03/104370 A1 se ocupa de la corrosión del vidrio mediante sales de zinc y silicatos cristalinos en forma de capas. El documento alemán DE 10153555 A1 se ocupa de detergentes para el lavado automático de vajillas, que contienen sales de magnesio y/o de zinc de por lo menos un ácido orgánico, para la protección contra la corrosión del vidrio. El documento alemán DE 102008020275 A1 se ocupa de cogranulados que tienen zinc en detergentes para el lavado automático de vajillas. Sin embargo, todavía existe una necesidad por mejorar más la protección del vidrio, la porcelana y la decoración.

Por ello, este documento basó su objetivo en suministrar un detergente para el lavado automático de vajillas con propiedades mejoradas de protección del vidrio, porcelana y/o decoración. Las propiedades mejoradas de protección del vidrio, porcelana y/o decoración, deberían poder ser alcanzadas preferiblemente también en ciclos de limpieza a baja temperatura, por consiguiente en procedimientos de limpieza con temperaturas del 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 inferior a 60 minutos. Las propiedades mejoradas de protección del vidrio, porcelana y/o decoración deberían ser dadas además preferiblemente también en elevada alcalinidad y/o en presencia de formadores fuertes de complejos.

El objetivo de acuerdo con la invención fue solucionado mediante un detergente para vajillas que, aparte de una sal de zinc contiene adicionalmente un polímero, que comprende heterociclos que tienen N. Con ello, el polímero es una polivinilpirrolidona, que está presente en forma de partículas.

Por ello, un primer objetivo de la presente invención son detergentes para el lavado automático de vajillas, caracterizados porque comprenden por lo menos una sal de zinc y por lo menos un polímero que comprende heterociclos que tienen N, en el que el polímero con heterociclos que tienen N es una polivinilpirrolidona, en el que la polivinilpirrolidona está presente en forma de partículas, en el que las partículas de polivinilpirrolidona exhiben preferiblemente un promedio de diámetro de partícula de 100 a 150 µm. La polivinilpirrolidona puede estar construida en forma ramificada o lineal. En una forma preferida de realización, la polivinilpirrolidona en está presente en forma ramificada y entrecruzada. Las partículas de polivinilpirrolidona (partículas de PVP), exhiben con ello preferiblemente un promedio de diámetro de partícula de 100 a 150 µm.

Otro objetivo de la presente invención es también un procedimiento para el lavado automático de vajillas, usando los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas, en particular para la protección de los artículos de vidrio y porcelana tratados, sobre todo para disminuir la corrosión del vidrio y la porcelana y/o para mejorar la protección de la decoración. El procedimiento de 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 de lavado de vajillas dura máximo 90 minutos, en particular máximo 75 minutos, de modo particular preferiblemente máximo 60 minutos. En formas particulares de realización, el procedimiento de lavado de vajillas dura máximo 50, 40 o 30 minutos.

Otro objetivo de la presente invención es también el uso de una combinación de una sal de zinc y un polímero que contiene heterociclos que tienen N, para causar una protección mejorada del vidrio, porcelana y/o decoración o para

disminuir la corrosión del vidrio y la porcelana y/o para disminuir la erosión de la decoración o para disminuir la opacidad de la decoración, en el que el polímero es una polivinilpirrolidona. Como combinación de sal de zinc y polímero que contiene heterociclos que tienen N, en el que el polímero es una polivinilpirrolidona, con ello se usa preferiblemente un detergente de acuerdo con la invención para vajillas.

La decoración, cuya erosión o cuya opacidad son disminuidas, se encuentra preferiblemente sobre una superficie de vidrio o de porcelana.

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

Los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas pueden estar presentes en forma sólida o líquida. en una forma preferida de realización, están presentes en forma de polvo, granulada o comprimida.

En una forma de realización preferida de modo particular, los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas están presentes como artículos moldeados, preferiblemente como productos compactados, en particular como comprimidos. 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 productos extrudidos en combinación con formas líquidas de oferta, a base de agua y/o solventes orgánicos.

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 el lavado automático de vajillas con una, dos, tres o cuatro fases. Se prefieren de modo particular los detergentes para el lavado automático de vajillas, caracterizados porque están presentes en forma de una unidad de dosificación previamente lista, con dos o más fases. De modo particular se prefieren en particular comprimidos de dos o varias fases, por ejemplo comprimidos de dos capas, en particular comprimidos de dos capas con espacios huecos y un artículo moldeado que se encuentra en el espacio hueco.

Los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas son confeccionados previamente preferiblemente hasta unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferiblemente la cantidad de sustancias detergentes o de limpieza, necesaria para un ciclo de limpieza. Las unidades preferidas de dosificación 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 elegidas con particular preferencia, de modo que se garantiza una facilidad de dosificación de las unidades confeccionadas anteriormente, mediante la cámara de dosificación de una lavadora para vajillas. Por ello, el volumen de la unidad de dosificación está preferiblemente entre 10 y 35 ml, preferiblemente entre 12 y 30 ml y en particular entre 15 y 25 ml.

El valor de pH de una solución al 10% de un detergente de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas en agua destilada (datos en % en peso, medición a 20°C) está preferiblemente entre 7 y 13, de modo particular preferiblemente entre 8 y 12, en particular entre 9 y 11.

Los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas, en particular las unidades de dosificación previamente listas exhiben con particular preferencia una envoltura soluble en agua.

Los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas contienen por lo menos un polímero que comprende heterociclos que tienen N, en los que el polímero es una polivinilpirrolidona.

Los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas, en particular artículos moldeados de acuerdo con la invención, contienen polivinilpirrolidona en forma de partículas de polivinilpirrolidona. Las partículas de polivinilpirrolidona tienen como ventaja adicional que facilitan la desintegración del artículo moldeado y a este respecto sirven adicionalmente como agente auxiliar de desintegración o agentes auxiliares de desintegración del comprimido. A este respecto, la función de las partículas de PVP no está limitada sólo a la protección del vidrio, porcelana y decoración.

De acuerdo con la invención, se ha enfatizado como particularmente ventajoso, usar partículas de polivinilpirrolidona con un 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 "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 usuales. El promedio volumétrico D_{50} de diámetro de partículas es el punto en la distribución de tamaño de partícula, en el cual 50 % del volumen de las partículas exhibe un diámetro más pequeño y 50 % del

volumen de las partículas exhibe un diámetro más grande. El promedio de diámetro de partícula puede ser determinado 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.

De modo particular preferiblemente las partículas usadas de PVP exhiben no sólo un promedio de diámetro de partícula de 100 a 150 µm, en particular de 110 a 130 µm, sino además el diámetro de partícula de las partículas usadas está preferiblemente completamente en los intervalos indicados. Esto es asegurado mediante el uso de fracciones con tamaño de grano con los tamaños de partícula indicados, que fueron obtenidos mediante un procedimiento de tamización. De acuerdo con la invención, se estableció además de manera sorprendente que los granulados, que contienen partículas de PVP, usados de acuerdo con la invención para la fabricación de los artículos moldeados, se dejan comprimir de modo particularmente bueno. Así, preferiblemente bajo aplicación de una fuerza de presión de 40 a 65 kN, de modo 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 fluidez particularmente bueno. Con ello, los granulados se dejan comprimir preferiblemente con fuerza de compresión relativamente baja hasta dar productos compactos con dureza relativamente alta, que además exhiben preferiblemente un muy buen comportamiento de fluidez. De modo correspondiente, es inversa la ventaja según la cual para la fabricación de productos compactos con baja dureza, preferiblemente tiene que aplicarse una fuerza de compresión más baja, comparada con la fabricación de los productos compactos usuales.

Por ello, otro objetivo de acuerdo con la invención preferido de modo particular representa también un artículo moldeado, en particular un producto compacto, sobre todo un comprimido para limpieza, que contiene una mezcla de partículas de polivinilpirrolidona con un promedio de diámetro de partícula de 100 a 150 µm, en particular de 110 a 130 µm, y por lo menos una sal de zinc y que exhibe preferiblemente un comportamiento de fluidez particularmente bueno.

La polivinilpirrolidona está presente en composiciones de acuerdo con la invención, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente en una cantidad de 0,2 a 3 % en peso, sobre todo en una cantidad de 0,3 a 1,8 % en peso.

La acción de agentes de desintegración consiste por regla general en que por admisión de agua aumentan su volumen, en lo cual por un lado aumenta su volumen propio (hinchamiento), pero por otro lado también por la liberación de gases puede generarse una presión, que permite desintegrar el comprimido en partículas más pequeñas. Adicionalmente o en lugar de las partículas de PVP, en los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas pueden estar presentes también otros o agentes alternativos de desintegración, 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 o agentes de desintegración alternativos 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 en carbonato y/o hidrogenocarbonato de metales alcalinos, así como en un agente de acidificación que es adecuado para liberar dióxido de carbono de las sales de metales alcalinos en solución acuosa. Un agente de acidificación que libera dióxido de carbono a partir de sales alcalinas en solución acuosa, es por ejemplo el ácido cítrico.

Los otros agentes auxiliares de desintegración son usados, en tanto se utilicen, 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 de la cantidad del detergente para vajillas.

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

Los detergentes de acuerdo con la invención para 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, de modo particular preferiblemente superior a 1 g/l y en particular superior a 5 g/l (todas las solubilidades a 20°C de temperatura del agua). 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, acetilacetonato 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 de modo particular, como sal de zinc se usa acetato de zinc.

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

Los detergentes de acuerdo con la invención preferidos para el lavado automático de vajillas contienen como otro componente por lo menos un agente blanqueador, en el que se prefieren blanqueadores con oxígeno. Entre los compuestos que liberan H_2O_2 en agua, que sirven como blanqueadores tienen particular importancia el percarbonato de sodio, el tetrahidrato de perborato de sodio y el monohidrato de perborato de sodio. Otros blanqueadores útiles son por ejemplo peroxipirofosfatos, citratoperhidratos así como perácidos o sales de perácidos que liberan H_2O_2, como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftaloiminoperácido o ácido diperdodecanodioico.

Además pueden usarse también blanqueadores del grupo de los blanqueadores orgánicos. Los blanqueadores orgánicos típicos son los diacilperóxidos, como por ejemplo dibenzoilperóxido.

Otros blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, en el que como ejemplos se mencionan de modo particular los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos.

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

Los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas pueden contener además activadores de blanqueo. Bajo condiciones de perhidrólisis, estos compuestos dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, en particular 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácidos perbenzoicos dado el caso sustituidos. Son adecuadas las 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 con varios grupos acilo, en las que ha probado ser particularmente adecuada tetraacetiletilendiamina (TAED).

De acuerdo con la invención se prefieren detergentes para el 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 de 10 % en peso, en particular 0,1 % en peso a 10 % en peso, de modo particular 0,5 a 8 % en peso y de modo particular preferiblemente 1,0 a 6 % en peso.

Adicionalmente o alternativamente a los activadores convencionales de blanqueo, los detergentes de acuerdo con la invención para el 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 refuerzan 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 los 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 de Co, de Fe, de Cu y de Ru.

Con particular preferencia se usan complejos de manganeso en los estados II, III, IV o V de oxidación, 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 con 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 $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu\text{-}O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ 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 el 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 refuerzan el blanqueo, preferiblemente del grupo de los complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me3-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me4-TACN), dado que mediante los catalizadores de blanqueo mencionados anteriormente puede mejorarse en particular significativamente el resultado de la limpieza.

Los complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo mencionados anteriormente, en particular con los átomos 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 del peso del agente que contiene catalizador de blanqueo. Sin embargo, en casos especiales puede usarse también más catalizador de blanqueo.

Los detergentes preferidos de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas contienen como otro componente por lo menos un polímero aniónico. Para ello, los polímeros aniónicos preferidos son los copolímeros de policarboxilato y los copolímeros de polisulfonatos.

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

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

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

Los polisulfonatos copoliméricos 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 usan con particular preferencia ácidos carboxílicos insaturados 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, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo insaturado una o varias veces de cadena recta o ramificada, con 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alquenilo como se definieron anteriormente sustituidos con $-NH_2$, -OH o -COOH o representan -COOH o $-COOR^4$, en los que R^4 es un radical hidrocarbilo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 1 a 12 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos insaturados preferidos de modo particular son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido 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 de modo particular preferiblemente copolímeros del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Como adecuados de modo particular se han probado 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, referidas al ácido libre, son en general de 2000 a 70000 g/mol, preferiblemente 20000 a 50000 g/mol y en particular 30000 a 40000 g/mol.

Son monómeros preferidos que tienen grupos ácido sulfónico, aquellos de la fórmula

$$R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$$

en la cual R^5 a R^7 representan, independientemente uno de otro, -H, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada, con 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo insaturado una o varias veces, de cadena recta o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, radical alquilo o alquenilo sustituido con $-NH_2$, -OH o -COOH o representa -COOH o $-COOR^4$, en la que R^4 es un radical hidrocarbilo 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 $-(CH_2)_n-$ 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

$$H_2C=CH-X-SO_3H$$

$$H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$$

$$HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H,$$

en las cuales R^6 y R^7 son elegidos independientemente 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 $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

Los monómeros preferidos de modo particular que tienen grupos ácido sulfónico son al respecto ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico,

ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-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 pueden estar presentes los grupos ácido sulfónico, parcial o totalmente en forma neutralizada, es decir que el átomo ácido de hidrógeno del grupo ácido sulfónico en algunos o en todos los grupos ácido sulfónico puede estar reemplazado 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 totalmente 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, es preferiblemente en cada caso de 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.

Puede variarse la masa molar de los sulfo-copolímeros usados preferiblemente de acuerdo con la invención, para ajustar las propiedades de los polímeros al propósito deseado de aplicación. Los detergentes preferidos para el lavado automático de vajillas se caracterizan 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 $gmol^{-1}$.

En otra forma preferida de realización, los copolímeros comprenden, aparte de monómero que tiene grupos ácido carboxílico y monómero que tiene grupos ácido sulfónico, además al menos un monómero no iónico, preferiblemente hidrófobo. Mediante el uso de estos polímeros modificados de modo hidrófobo pudo mejorarse en particular el desempeño del enjuague final de detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas.

De acuerdo con la invención se prefieren detergentes para el lavado automático de vajillas, caracterizados porque el detergente para el 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, $-CH_3$ o $-C2H_5$, X representa un grupo espaciador opcionalmente presente que es elegido de entre $-CH_2-$, -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 preferidos de modo particular 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-diemthilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexan-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 C_{22}-α-olefinas, 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, propiléster 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, estearilester de ácido acrílico, estearilester de ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, beheniléster de ácido acrílico, beheniléster de ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas .

En una forma preferida de realización, los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas contienen además por lo menos un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1O(AlquO)_xM(OAlqu)_yOR^2$, en la que R^1 y R^2 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; Alqu representa un radical alquilo ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono; x e y representan, independientemente uno de otro, valores entre 1 y 70; y M representa un radical alquilo del grupo CH_2, CHR^3, CR^3R^4, CH_2CHR^3 y CHR^3CHR^4, en los que R^3 y R^4 representan, independientemente uno de otro, un radical alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono.

En una primera forma preferida de realización, los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas contienen para ello como tensioactivo no iónico, un tensioactivo de la fórmula general R^1-$CH(OH)CH_2$-$O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO$-$CH_2CH(OH)$-$R^2$, en la que

- R, R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, un radical alquilo o radical alquenilo con 6 a 22 átomos de carbono;
- x e y representan, independientemente uno de otro, valores entre 1 y 40.

Para ello se prefieren en particular compuestos de la fórmula general R^1-$CH(OH)CH_2$-$O(CH_2CH_2O)xCH_2CHR(OCH_2CH_2)yO$-$CH_2CH(OH)$-$R^2$, 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 compuestos correspondientes pueden ser obtenidos por ejemplo mediante reacción de alquildioles HO-CHR-CH_2-OH con óxido de etileno, en lo cual a continuación ocurre una reacción con un epóxido de alquilo, para cerrar funciones OH libres, con formación de un dihidroxiéter.

En otra forma preferida de realización, los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas contienen como tensioactivo no iónico un tensioactivo de la fórmula general R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$, en la cual

- R^1 y R_2 representan, independientemente uno de otro, un radical alquilo o alquenilo con 4 a 22 átomos de carbono;
- R^3 y R^4 representan, independientemente uno de otro, H o representan un radical alquilo o alquenilo con 1 a 18 átomos de carbono
- x e y representan, independientemente uno de otro, valores entre 1 y 40.

Para ello, en 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 R^3 y R^4 representan H y los índices x e 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 R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$, en la cual los radicales R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, radicales alquilo saturados con 4 a 14 átomos de carbono y los índices x e 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 R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$, en la cual uno de los radicales R^1 y R^2 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 e y adoptan, independientemente uno de otro, valores de 8 a 12.

La fracción en peso del tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1O(AlquO)_xM(OAlqu)_yOR^2$ en la totalidad del peso de los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas está, en una forma preferida de realización, entre 0,05 y 10 % en peso, preferiblemente entre 0,1 y 8 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 5 % en peso y en particular entre 1 y 3 % en peso.

Para garantizar su poder limpiador, los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas contienen además preferiblemente sustancia(s) estructural(es) y/o enzima(s).

Como otro componente, los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas contienen preferiblemente una o varias sustancia(s) estructural(es). La fracción en peso de las sustancias estructurales en la totalidad del peso de los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas es preferiblemente de 15 a 80 % en peso y en particular 20 a 70 % en peso. Entre las sustancias estructurales se cuentan en particular carbonatos, fosfatos, citratos, sustancias orgánicas auxiliares de lavado y silicatos.

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 30 % en peso, preferiblemente de 4 a 28 % en peso y en particular de 8 a 24 % en peso, referidas en cada caso al peso del detergente para el lavado automático de vajillas.

Además, se prefiere el uso de fosfatos. Entre la multiplicidad de fosfatos obtenibles comercialmente, los fosfatos de metales alcalinos tienen la máxima importancia en la industria de detergentes y agentes de limpieza, con particular preferencia de fosfato de pentasodio o de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio).

Al respecto, fosfatos de metales alcalinos es la denominación genérica para las sales de metales alcalinos (en particular de sodio y de potasio) de los diferentes ácidos fosfóricos, en los cuales pueden diferenciarse ácidos metafosfóricos $(HPO_3)_n$ y ácido ortofosfórico H_3PO_4, aparte de los representantes de alto peso molecular. Los

fosfatos combinan al respecto varias ventajas en sí mismos: actúan como soportes alcalinos, impiden la deposición de cal sobre las partes de la lavadora o incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además al poder de limpieza.

Los fosfatos de acuerdo con la invención preferidos de modo particular son el trifosfato de pentasodio, $Na_5P_3O_{10}$ (polifosfato de sodio) así como las correspondientes sales de potasio trifosfato de pentapotasio, $K_5P_3O_{10}$ (polifosfato de potasio). De acuerdo con la invención, preferiblemente se usan además los tripolifosfatos de sodio y potasio.

Si en el marco del presente documento, en los detergentes para el lavado automático de vajillas se usan fosfatos como sustancias activas para la limpieza o el lavado, entonces estas contienen fosfato(s), preferiblemente fosfato(s) de metales alcalinos, de modo particular preferiblemente trifosfato de pentasodio o trifosfato de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio), en cantidades de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 15 a 45 % en peso y en particular de 20 a 40 % en peso, referidas en cada caso al peso del detergente para el lavado automático de vajillas.

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

Son sustancias estructurales orgánicas útiles por ejemplo los ácidos policarboxílicos 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 portan más de una función ácido. Por ejemplo estos son el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA) en tanto por motivos ecológicos no sea objetable un uso tal, así como mezclas de estos. 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 bajo y suave de pH en detergentes o agentes de limpieza. En particular se mencionan para ello ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de estos.

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

Los citratos son usados así mismo como los fosfatos preferiblemente en combinación con carbonatos y/o hidrogenocarbonato. Por ello, los detergentes preferidos para el lavado automático de vajillas se caracterizan por una combinación de sustancias estructurales de fosfato y carbonato/hidrogenocarbonato o de citrato y carbonato/ hidrogenocarbonato (véanse las tablas 1a y 1b abajo). Sin embargo, evidentemente son realizables también combinaciones de sustancias estructurales de fosfato, citrato y carbonato/hidrogenocarbonato.

Los detergentes preferidos de modo particular para el lavado automático de vajillas se caracterizan porque el detergente para vajillas contiene por lo menos dos sustancias estructurales del grupo de los fosfatos, carbonatos y citratos, en los que la fracción en peso de estas sustancias estructurales, referida a su totalidad de peso de detergente para el lavado automático de vajillas, es preferiblemente de 5 a 80 % en peso, preferiblemente 15 a 75 % en peso y en particular 30 a 70 % en peso. La combinación de dos o más sustancias estructurales del grupo mencionado anteriormente ha probado ser ventajosa para el desempeño de limpieza y enjuague final en detergentes de acuerdo con la invención para el 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 aquellas con una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol.

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

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

Los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas pueden contener como sustancias estructurales silicatos cristalinos en forma de capas de la fórmula general $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$, en la que M representa sodio o hidrógeno, x representa un número de 1,9 a 22, preferiblemente de 1,9 a 4, en la que los valores preferidos de modo particular para x son 2, 3 o 4, e y representa un número de 0 a 33, preferiblemente de 0 a 20.

Son utilizables también silicatos de sodio amorfos 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, que preferiblemente presentan retardo de disolución y exhiben propiedades de lavado secundario.

En detergentes de acuerdo con la invención preferidos para el lavado automático de vajillas se limita el contenido de silicatos, referido a la totalidad del peso del detergente para el lavado automático de vajillas, a cantidades inferiores a 10 % en peso, preferiblemente inferiores a 5 % en peso y en particular inferiores a 2 % en peso. Los detergentes de acuerdo con la invención preferidos de modo particular para el lavado automático de vajillas, son libres de silicatos.

El ácido metilglicindiacético (MGDA) así como el ácido glutámico-N,N-diacético (GLDA) representan otras sustancias estructurales adecuadas, que pueden ser usadas como única sustancia estructural, aunque en particular en combinación con citrato. Estas sustancias estructurales son usadas preferiblemente en cantidades de 5 a 60 % en peso, en particular 10 a 40 % en peso en detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas.

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

Los agentes de acuerdo con la invención contienen además preferiblemente fosfonatos. Preferiblemente se usan hidroxialcano- y/o aminoalcanofosfonatos. 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 de acuerdo con la invención 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.

Como otros componentes, los detergentes de acuerdo con la invención para vajillas contienen preferiblemente enzima(s). A ellas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas o oxidoreductasas, así como preferiblemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales, están disponibles 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 subtilisina. Son ejemplos de ellas las subtilisinas 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 el sentido estricto a las subtilasas, aunque ya no a las subtilisinas,

Ejemplos de amilasas utilizables de acuerdo con la invención son las 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 y agentes de limpieza. Además, para este propósito se enfatiza la α-amilasa de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

Además son utilizables de acuerdo con la invención las 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 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.

Para elevar el efecto blanqueador pueden usarse de acuerdo con la invención 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 proteína y/o 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 se prefiere de modo particular una inhibición de la proteólisis, en particular incluso si el agente contiene proteasas. Con este propósito, los detergentes o agentes de limpieza 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 detergente o 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 adicionalmente 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 por ejemplo por aplicación de formadores poliméricos de película y estables al almacenamiento, debido al recubrimiento.

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 de acuerdo con la invención 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 el lavado automático de 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.

Los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas pueden contener, aparte de los tensioactivos no iónicos mencionados previamente que van a ser usados de acuerdo con la invención, adicionalmente también otros tensioactivo no iónicos.

La fracción en peso de los otros tensioactivos no iónicos sobre la totalidad del peso del detergente de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas está, en una forma preferida de realización, entre 0,1 y 30 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 20 % en peso, preferiblemente entre 1 y 10 % en peso y en particular entre 2 y 6 % en peso.

En una forma preferida de realización, los otros tensioactivos no iónicos preferidos exhiben 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 hidrocarbilo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 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 y z representan valores entre 0 y 40 e y representa un valor de por lo menos 15.

La adición de este tensioactivo no iónico ha probado ser ventajosa en particular respecto al desempeño de enjuague final y el secado. En una forma preferida de realización, el detergente para el lavado automático de vajillas contiene, referido a la totalidad de su peso, tensioactivo no iónico 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, de modo particular preferiblemente 0,5 a 8 % en peso y en particular de 1,0 a 6 % en peso.

Preferiblemente están presentes en particular aquellos niotensioactivos poli(oxialquilados) con grupo terminal bloqueado, de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]yCH_2CH(OH)R^2$, en la cual R^1 representa un radical hidrocarbilo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 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 e y representa un valor entre 15 y 120 preferiblemente 20 a 100, en particular 20 a 80. En el grupo de estos tensioactivos no iónicos se cuentan por

ejemplo hidroxiéteres mixtos de la fórmula general C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)$_{20-120}$-C_{2-26}, por ejemplo los alcohol graso C_{8-12} -(EO)$_{22}$-2-hidroxideciléteres y los alcohol graso C_{4-22} -(EO)$_{40-80}$-2-hidroxialquiléteres.

Se prefieren de modo particular los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas, caracterizados porque como otro tensioactivo no iónico 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 hidrocarbilo alifático lineal o ramificado con 2 a 20 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 hidrocarbilo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 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 4, preferiblemente 0,5 a 1,5, e 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 hidrocarbilo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 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 un valor entre 1 y 40 e y representa un valor entre 15 y 40, en la que las unidades alquileno $[CH_2CH(CH_3)O]$ y $[CH_2CH_2O]$ están distribuidas de manera aleatoria, es decir están presentes en forma de una distribución aleatoria, accidental.

En el grupo de los niotensioactivos poli(oxialquilados) con grupos terminales bloqueados preferidos se cuentan también niotensioactivos 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 e y representan, independientemente uno de otro, valores entre 1 y 32, en los que se prefieren de modo muy particular niotensioactivos con $R^3 = -CH_3$ y representan valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

Mediante el uso de los tensioactivos no iónicos descritos anteriormente con un grupo hidroxilo libre en uno de los dos radicales alquilo terminales, puede mejorarse claramente el desempeño del enjuague final y secado, en comparación con alcoholes grasos polialcoxilados convencionales, sin grupos hidroxilo libres.

Las longitudes indicadas de cadena de C así como los grados de etoxilación o grados de alcoxilación de los niotensioactivos mencionados anteriormente, representan valores promedios estadísticos, que para un producto especial pueden ser un número entero 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 los grados de etoxilación o grados de alcoxilación, pueden surgir como resultado valores promedio y como 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, como mezclas de tensioactivos no se denominan las mezclas de tensioactivos no iónicos, que en su totalidad caen bajo una de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, sino más bien aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, que pueden ser descritas mediante fórmulas generales diferentes de las mencionadas u otras.

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

Los detergentes de acuerdo con la invención preferidos de modo particular para el lavado automático de vajillas, contienen

a) 0,1 a 1 % en peso de sal de zinc, en particular sal de zinc soluble en agua, sobre todo acetato de zinc;
b) 0,1 a 5 % en peso de partículas de polivinilpirrolidona con un promedio de diámetro de partícula de 100 a 150 µm, en particular de 110 a 130 µm;
c) 2 a 30 % en peso de agente blanqueador, en particular percarbonato de sodio;
d) catalizador de blanqueo y/o activador de blanqueo;
e) dado el caso 0,5 a 5 % en peso de un tensioactivo no iónico de la fórmula general R1-$O(CH_2CH_2O)_xCH_2(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la cual

- R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, un radical alquilo o radical alquenilo con 4 a 22 átomos de carbono; y
- x e y representan, independientemente uno de otro, valores entre 1 y 40.

Otros detergentes de acuerdo con la invención preferidos de modo particular para el lavado automático de vajillas, contienen

a) 0,1 a 5 % en peso de partículas de polivinilpirrolidona, preferiblemente aquellas con un promedio de diámetro de partícula de 100 a 150 µm, en particular de 110 a 130 µm;
b) 0,1 a 1 % en peso de sal de zinc, en particular sal de zinc soluble en agua, sobre todo acetato de zinc;
c) 2 a 30 % en peso de agente blanqueador, en particular percarbonato de sodio;
d) catalizador de blanqueo y/o activador de blanqueo;
e) dado el caso 1 a 15 % en peso de un polímero aniónico copolimérico que comprende monómeros que tienen grupos ácido carboxílico, monómeros que tienen grupos ácido sulfónico y dado el caso monómeros no iónicos.

Aparte de los ingredientes descritos anteriormente, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener otras sustancias con actividad detergente o de limpieza, preferiblemente del grupo de los inhibidores de corrosión, sustancias aromatizantes y vehículos de perfume.

Las combinaciones de principios activos descritas anteriormente son adecuadas en particular para la limpieza de vajillas en procedimientos para el lavado automático de vajillas. Otro objetivo de la presente memoria es un procedimiento para la limpieza de vajillas en una lavadora para vajillas, usando un detergente de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas, en el que los detergentes para el lavado automático de vajillas son dosificados en el espacio interior de una lavadora para vajillas, preferiblemente durante el curso de un programa de lavado de vajillas, antes del inicio del ciclo de lavado principal o en el curso del lavado principal. La dosificación o la entrada del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior de la lavadora para vajillas, puede ocurrir de manera manual, sin embargo preferiblemente el agente es dosificado en el espacio interior de la lavadora para vajillas, mediante la cámara de dosificación de la lavadora para vajillas.

Los detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas muestran sus propiedades ventajosas de limpieza y protección de la decoración, en particular también en procedimientos de limpieza a baja temperatura. Los procedimientos preferidos para el lavado de vajillas usando agentes de acuerdo con la invención, se caracterizan por ello porque los procedimientos de lavado de vajillas son ejecutados a una temperatura de licor de lavado inferior a 60°C, preferiblemente inferior a 50°C.

De las siguientes tablas pueden tomarse algunos ejemplos de recetas para comprimidos de detergentes de acuerdo con la invención para el lavado automático de vajillas:

Ingrediente	Receta 1 [% en peso]	Receta 2 [% en peso]	Receta 3 [% en peso]	Receta 4 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	--*	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Enzima**	0,2 a 10	0,2 a 10	0,5 a 8	0,5 a 8
Copolímero C^2 aniónico	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Sal de zinc	0,01 a 1	0,1 a 0,5	0,01 a 1	0,1 a 0,5
Misc.	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 5 [% en peso]	Receta 6 [% en peso]	Receta 7 [% en peso]	Receta 8 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	--*	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Enzima**	0,2 a 10	0,2 a 10	0,5 a 8	0,5 a 8
Copolímero C^2 aniónico	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona; diámetro: 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Sal de zinc	0,01 a 1	0,1 a 0,5	0,01 a 1	0,1 a 0,5
Misc.	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 9 [% en peso]	Receta 10 [% en peso]	Receta 11 [% en peso]	Receta 12 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	--*	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Enzima**	0,2 a 10	0,2 a 10	0,5 a 8	0,5 a 8
Tensioactivo A[1] no iónico	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Sal de zinc	0,01 a 1	0,1 a 0,5	0,01 a 1	0,1 a 0,5
Partículas de polivinilpirrolidona	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Misc.	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 13 [% en peso]	Receta 14 [% en peso]	Receta 15 [% en peso]	Receta 16 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	--*	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Enzima**	0,2 a 10	0,2 a 10	0,5 a 8	0,5 a 8
Tensioactivo A[1] no iónico	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Sal de zinc	0,01 a 1	0,1 a 0,5	0,01 a 1	0,1 a 0,5
Partículas de polivinilpirrolidona; diámetro: 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Misc.	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 17 [% en peso]	Receta 18 [% en peso]	Receta 19 [% en peso]	Receta 20 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	--*	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Tensioactivo A[1] no iónico	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Copolímero C[2] aniónico	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Sal de zinc	0,01 a 1	0,1 a 0,5	0,01 a 1	0,1 a 0,5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Misc.	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 21 [% en peso]	Receta 22 [% en peso]	Receta 23 [% en peso]	Receta 24 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	--*	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Tensioactivo A[1] no iónico	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Copolímero C[2] aniónico	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona; diámetro 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Sal de zinc	0,01 a 1	0,1 a 0,5	0,01 a 1	0,1 a 0,5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Misc.	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 25 [% en peso]	Receta 26 [% en peso]	Receta 27 [% en peso]	Receta 28 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	--*	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Tensioactivo A[1a] no iónico	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Copolímero C[2] aniónico	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona; diámetro 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Sal de zinc	0,01 a 1	0,1 a 0,5	0,01 a 1	0,1 a 0,5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Misc.	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 29 [% en peso]	Receta 30 [% en peso]	Receta 31 [% en peso]	Receta 32 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	--*	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Tensioactivo A[1b] no iónico	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Copolímero C[2] aniónico	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona; diámetro 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Sal de zinc	0,01 a 1	0,1 a 0,5	0,01 a 1	0,1 a 0,5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Misc.	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 33 [% en peso]	Receta 34 [% en peso]	Receta 35 [% en peso]	Receta 36 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	--*	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Tensioactivo A[1] no iónico	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Copolímero C[2a] aniónico	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona; diámetro 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Sal de zinc	0,01 a 1	0,1 a 0,5	0,01 a 1	0,1 a 0,5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Misc.	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

[1] un tensioactivo A no iónico de la fórmula general $R^1O(AlquO)_xM(OAlqu)_yOR^2$, en la que R^1 y R^2 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

- Alq representa un radical alquilo ramificado o no ramificado, con 2 a 4 átomos de carbono;
- x e y representan, independientemente uno de otro, valores entre 1 y 70; y
- M representa un radical alquilo del grupo CH_2, CHR^3, CR^3R^4, CH_2CHR^3 y CHR^3CHR^4, en los que R^3 y R^4 representan, independientemente uno de otro, un radical alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono

[1a] se usa un tensioactivo A no iónico de la fórmula general R^1-$CH(OH)CH_2$-$O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO$-$CH_2CH(OH)$-$R^2$, en la cual
- R, R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, un radical alquilo o radical alquenilo con 6 a 22 átomos de carbono:
- x e y representan, independientemente uno de otro, valores entre 1 y 40

[1b] se usa un tensioactivo A no iónico de la fórmula general R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$ en la cual

- R^1 y R_2 representan, independientemente uno de otro, un radical alquilo o radical alquenilo con 4 a 22 átomos de carbono;
- R^3 y R^4 representan, independientemente uno de otro, H o un radical alquilo o radical alquenilo con 1 a 18 átomos de carbono y
- x e y representan, independientemente uno de otro, valores entre 1 y 40;

[2] un polímero C aniónico del grupo de los policarboxilatos copoliméricos y polisulfonatos copoliméricos

[2a] un polímero C aniónico, que comprende
i) monómero(s) que tienen grupos ácido carboxílico
ii) monómero(s) que tienen grupos ácido sulfónico
iii) dado el caso monómero(s) no iónicos
* "--" significa que la receta está libre de este componente

Ejemplos de realización

En un comprimido corriente de detergente para vajillas, que contiene acetato de zinc, se incorporaron partículas de PVP con un promedio de diámetro de 100-150 µm. Se ejecutaron ensayos de comparación en una lavadora para vajillas (Miele G 1355 SC, suave 50°C Turbo, 21°dH) por un lado con los comprimidos que contenían partículas de PVP y por otro lado con los comprimidos sin partículas de PVP. Ocurrió una evaluación después de ejecutar 50 y 100 ciclos. Se evaluó visualmente tanto la corrosión del vidrio, como también la erosión de la decoración del material de vidrio tratado, sobre una escala de 0 a 5, en la que 5 representa la mejor nota. En la siguiente tabla se representan los resultados:

	Detergente con PVP para vajillas		Detergente sin PVP para vajillas	
Número de ciclos	Corrosión del vidrio	Decoración	Corrosión del vidrio	Decoración
50	4,14	4,2	3,96	3,8
100	3,13	3,3	3,08	2,8

Los resultados muestran que mediante la adición de las partículas de PVP, pudieron reducirse tanto la corrosión del vidrio como también la erosión de la decoración, en lo cual el mejoramiento de la protección de la decoración es incluso más fuertemente pronunciado que la disminución de la corrosión del vidrio.

REIVINDICACIONES

1. Detergente para el lavado automático de vajillas, que contiene por lo menos una sal de zinc así como por lo menos un polímero que tiene heterociclos que tienen N, caracterizado porque el polímero que contiene heterociclos que tienen N, es una polivinilpirrolidona, en el que la polivinilpirrolidona está presente en forma de partículas, en el que las partículas de polivinilpirrolidona exhiben preferiblemente un promedio de diámetro de partícula de 100 a 150 µm.

2. Detergente para el lavado automático de vajillas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de polivinilpirrolidona están presentes en el detergente para vajillas, 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 del detergentes para vajillas.

3. Detergente para el lavado automático de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la sal de zinc es elegida de entre el grupo consistente en sales orgánicas e inorgánicas de zinc, en particular en bromuro de zinc, cloruro de zinc, yoduro de zinc, nitrato de zinc, sulfato de zinc, acetato de zinc, acetilacetonato 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, y porque la sal de zinc está presente preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 3 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 2 % en peso, en particular en una cantidad de 0,1 a 1 % en peso, en el detergente para vajillas.

4. Detergente para el lavado automático de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque es por lo menos una sustancia estructural, en particular elegida de entre sales de tripolifosfato, de ácido carbónico y de ácido cítrico.

5. Detergente para el lavado automático de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene por lo menos un polímero aniónico, que es elegido de entre el grupo de los copolímeros, que comprenden

i) monómero(s) que tiene(n) grupos ácido carboxílico,
ii) monómero(s) que tiene(n) grupos ácido sulfónico y
iii) dado el caso monómero(s) no iónico(s),

en el que el polímero aniónico está presente preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, en particular de 0,5 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente de 1,0 a 15 % en peso y sobre todo de 4 a 14 % en peso.

6. Detergente para el lavado automático de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una solución al 10% del agente en agua destilada (20°C) exhibe un valor de pH de 7 a 13, en particular 8 a 12, de modo particular preferiblemente 9 a 11.

7. Detergente para el lavado automático de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque está presente como artículo moldeado comprimido, en particular como producto compactado, sobre todo como comprimido.

8. Procedimiento para el lavado automático de vajillas, caracterizado porque se usa un detergente para el lavado automático de vajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en particular para causar una protección mejorada de vidrio, de porcelana y/o de la decoración, o para disminuir la corrosión del vidrio y la porcelana y/o para disminuir la erosión de la decoración.

9. Uso de una combinación de una sal de zinc y un polímero que contiene heterociclos que tienen N, en el que el polímero es una polivinilpirrolidona, para causar una protección mejorada del vidrio, de la porcelana y/o de la decoración o para disminuir la corrosión del vidrio y la porcelana y/o para disminuir la erosión de la decoración.