

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 490**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2020** **PCT/EP2020/064564**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2020** **WO20239760**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2020** **E 20729672 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024** **EP 3976749**

54 Título: **Detergente que contiene éster de glicerol etoxilado para lavavajillas a máquina**

30 Prioridad:

28.05.2019 EP 19177016

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2024

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

BENSON, HANNAH;
HÖVELMANN, FELIX y
LEINWEBER, DIRK

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 980 490 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 que contiene éster de glicerol etoxilado para lavavajillas a máquina

La presente invención se refiere a una composición detergente útil para el lavado de vajillas a máquina, que comprende ésteres de glicerol etoxilados preparados en presencia de un catalizador de calcio específico, un procedimiento para limpiar vajillas en una máquina lavavajillas con dicha composición detergente, el uso de dicha composición detergente, o de dichos ésteres de glicerol etoxilados en una composición detergente para el lavado de vajillas a máquina, como un abrillantador durante el lavado de vajillas a máquina, el uso de dicha composición detergente, o de dichos ésteres de glicerol etoxilados en una composición detergente para el lavado de vajillas a máquina, para mejorar la humectabilidad de vajillas, el uso de dicha composición detergente, o de dichos ésteres de glicerol etoxilados en una composición detergente para el lavado de vajillas a máquina, para reducir y/o impedir que se formen manchas y películas en las vajillas, el compartimento de la máquina y/o el filtro de la máquina durante el lavado de vajillas a máquina, y el uso de dichos ésteres de glicerol etoxilados para mejorar las propiedades de abrillantamiento y/o la capacidad de secado de una composición detergente para el lavado de vajillas a máquina.

Los requisitos relativos a los platos lavados a máquina son hoy en día muy altos, especialmente en comparación con los platos lavados a mano. Aparte de la limpieza sin residuos, el programa de lavado completo, que generalmente comprende una etapa de enjuague previo, una etapa de lavado principal, una etapa de enjuague final y una etapa de secado, cada etapa a menudo interrumpida por etapas de enjuague intermedias, debe dar como resultado platos impecablemente brillantes libres de rayas y manchas. Incluso después de la eliminación adecuada de los restos de alimentos de los platos, las manchas blancas y los residuos derivados de la dureza del agua y otras sales inorgánicas u orgánicas derivadas de las gotas de agua y las películas de agua pueden conducir a resultados insatisfactorios en el lavado de platos. Por lo tanto, los abrillantadores se emplean en el lavado de vajillas mecanizado para mejorar el rendimiento del lavado de vajillas en términos de obtención de platos sin rayas, sin manchas y sin residuos. Los abrillantadores generalmente se introducen automáticamente desde un dispensador de abrillantador en el compartimento de la vajilla del lavavajillas durante la etapa de enjuague final. Alternativamente, los productos detergentes multifuncionales a menudo ya incluyen un componente abrillantador.

Los abrillantadores típicos son mezclas líquidas de tensioactivos no iónicos débilmente espumantes, ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, polímeros inhibidores de película, disolventes tales como alcoholes y otros aditivos tales como agentes hidrotrópicos, espesantes y/o inhibidores de espuma. Las formulaciones de abrillantador suelen ser líquidas a 20 °C y tienen un valor de pH ácido de 6 o menos. A menudo se añaden al compartimento de platos de la máquina lavavajillas durante la etapa de enjuague final.

El objeto de los abrillantadores es afectar la interfaz y la tensión superficial del agua de tal manera que pueda escurrirse de las superficies enjuagadas como una película delgada, de modo que durante la etapa de secado posterior no queden gotas de agua, escamas de piedra caliza, rayas, películas u otros residuos en los platos lavados.

El lavado de vajillas en lavavajillas, especialmente para aplicaciones domésticas, está sujeto a continuos cambios y mejoras técnicas. Por ejemplo, se desarrollan nuevos tipos de productos combinados (formulaciones "todo en uno"), tales como comprimidos monofásicos o multifásicos, bolsas, sobres y cápsulas, o formulaciones líquidas tales como geles multifuncionales. Dichos productos combinados requieren nuevos aditivos abrillantadores que sean efectivos contra la formación de manchas y películas y muestren un rendimiento beneficioso del abrillantador y/o el secado, mientras estén presentes durante todo el procedimiento de lavado.

A menudo, los polímeros se usan en tales composiciones detergentes, y son útiles como ablandadores de agua y/o aditivos abrillantadores. En la técnica se describen diferentes polímeros no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros.

El documento DE 10032612 describe el uso de copolímeros específicos de ácidos carboxílicos, monómeros que contienen ácido sulfónico y opcionalmente monómeros iónicos o no iónicos adicionales para mejorar el rendimiento del abrillantamiento y el secado de detergentes en lavavajillas mecanizados.

Los documentos WO 2007/073801, WO 2005/097963 y WO 2005/075621 describen composiciones detergentes que comprenden polímeros cargados positivamente y componentes adicionales específicos tales como tensioactivos, agentes quelantes, blanqueadores como abrillantadores en lavavajillas mecanizados.

El documento WO 2012/042001 describe composiciones detergentes que comprenden polisacáridos catiónicos y su uso en lavavajillas mecanizados para eliminar, reducir o impedir la aparición de manchas y/o películas en el vidrio.

El documento US 6.239.091 describe composiciones detergentes que comprenden polímeros catiónicos o anfóteros solubles en agua y su uso en lavavajillas mecanizados para eliminar, reducir o impedir la formación de manchas y/o películas en el vidrio.

El documento EP-A 0077588 describe composiciones detergentes o abrillantadores que comprenden tensioactivos no iónicos y polielectrolitos catiónicos.

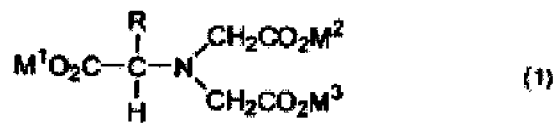
El documento EP-A 1045021 describe una composición que comprende una mezcla de mono, di- y triglicéridos

alcoxilados y glicerol y una composición detergente de los mismos.

El documento JP 64001794 A describe detergentes líquidos que contienen enzimas y polioxialquilenos para lavavajillas.

El documento US 5.386.045 A describe un procedimiento para producir monoésteres, diésteres y triésteres donde un éster de material de partida y un óxido de alquilenos se hacen reaccionar en presencia de catalizadores a base de calcio seleccionados.

El documento AU 2013 293 942 B2 describe una composición detergente para platos que tiene un excelente rendimiento de lavado contra manchas que son complejos secos de lípidos y proteínas y se adhieren firmemente a las superficies de los platos; y un procedimiento para lavar platos usando la composición detergente para platos. El documento AU 2013 293 942 B2 describe una composición detergente para vajilla que comprende (A) un compuesto representado por la fórmula general (1)



(B) un tensioactivo no iónico de tipo éster producido a partir de un ácido graso que tiene de 16 a 18 átomos de carbono y un alcohol y (C) un agente alcalino, donde el contenido del componente (A) es del 0,1 al 50 % en masa, el contenido del componente (B) es del 0,1 al 15 % en masa y el contenido del componente (C) es del 5 al 80 % en masa, y donde en la fórmula, R representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; y M^1 , M^2 y M^3 representan independientemente un átomo o un grupo seleccionado de entre un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un grupo amonio, un grupo alcanolamónio y un grupo alquilamónio.

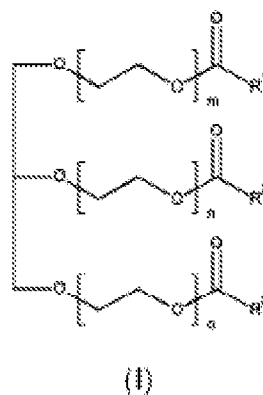
Si bien el número de formulaciones detergentes efectivas conocidas en la técnica es grande y creciente, el rendimiento de las formulaciones aún se debe mejorar, especialmente en términos de rendimiento del abrillantamiento y/o rendimiento de secado de detergentes para lavavajillas mecanizados.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un detergente para lavavajillas mecanizado, que muestre un rendimiento de limpieza beneficioso, especialmente en términos de rendimiento beneficioso del abrillantador y/o el secado.

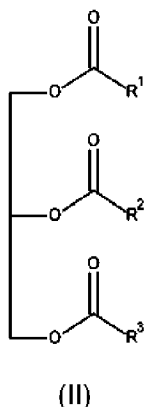
Sorprendentemente, se descubrió que este objetivo se cumple de una manera particularmente efectiva, cuando se usan ésteres de glicerol etoxilados específicos en composiciones detergentes, en particular para lavavajillas mecanizados.

Por lo tanto, un aspecto de la invención es una composición detergente para lavavajillas que comprende:

Z1) ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I),



preparados a partir de óxido de etileno y uno o más triglicéridos de la fórmula (II)



en presencia de un catalizador de calcio (C), caracterizado por que

R¹, R² y R³ en las fórmulas (I) y (II) son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre cadenas de alquilo C₇-C₂₄ saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas; m, n y o en la fórmula (I) son iguales o diferentes y son cada uno independientemente un número entero de 1 a 200, preferiblemente de 1 a 80, más preferiblemente de 2 a 70, con la condición de que el número promedio de la suma de m + n + o sea mayor que 5, preferiblemente de 20 a 70, más preferiblemente de 30 a 60; y

el catalizador de calcio (C) es un catalizador que puede obtenerse mediante una reacción que implica

(A) hidróxido de calcio y

(B) un ácido carboxílico que comprende de 3 a 40 átomos de carbono,

donde la relación molar de hidróxido de calcio (A) a ácido carboxílico (B) en la preparación del catalizador (C) es de 1:1 a 1:5.

Si bien m, n y o son números enteros en las fórmulas, los productos descritos a menudo son mezclas de varios componentes.

Otro aspecto de la invención es un procedimiento para limpiar platos en un lavavajillas, donde los platos contaminados se tratan en el lavavajillas con una composición alcalina acuosa que comprende la composición detergente descrita anteriormente.

Además, un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de limpieza de platos en un lavavajillas, donde los platos contaminados se tratan en el lavavajillas con una composición acuosa a un pH que varía de 5,5-8,5 que comprende la composición detergente descrita anteriormente.

Una ventaja de la invención es que la composición detergente de la invención, y los ésteres de glicerol etoxilados Z1) definidos anteriormente y contenidos en una composición detergente para el lavado de vajillas a máquina, muestran muy buenos resultados como abrillantadores durante el lavado de vajillas mecanizado, especialmente en términos de mejorar la humectabilidad de las vajillas y/o la reducción de la formación de manchas y películas en las vajillas, el compartimento y/o el filtro de la máquina durante el lavado de vajillas mecanizado.

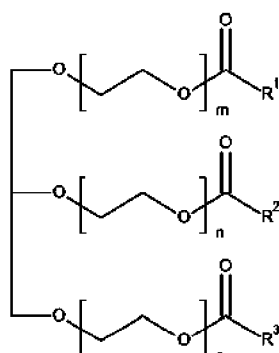
Por lo tanto, la presente invención también proporciona el uso de la composición detergente descrita anteriormente, o de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) como se definió antes y contenidos en una composición detergente para lavado de vajilla a máquina, como un abrillantador durante el lavado de vajilla mecanizado.

La presente invención también proporciona el uso de la composición detergente descrita anteriormente, o de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) como se definió anteriormente y contenidos en una composición detergente para lavavajillas, para mejorar la humectabilidad de los platos durante el lavado de platos mecanizado.

La invención proporciona además el uso de la composición detergente descrita anteriormente, o de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) como se definió anteriormente y contenidos en una composición detergente para lavavajillas a máquina, para reducir y/o impedir la formación de manchas y películas en los platos, el compartimento de la máquina y/o en el filtro de la máquina durante el lavado de platos a máquina.

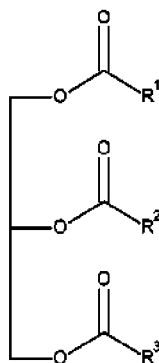
Además, la invención se refiere al uso de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) como se definió anteriormente para mejorar las propiedades de abrillantamiento y/o la capacidad de secado de una composición detergente para lavavajillas a máquina.

Una característica importante de la composición detergente de la invención es la presencia del componente Z1), que son ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I),



(I)

preparados a partir de óxido de etileno y uno o más triglicéridos de la fórmula (II)



(II)

en presencia de un catalizador de calcio (C), caracterizado por que

R^1 , R^2 y R^3 en las fórmulas (I) y (II) son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre cadenas de alquilo C_7 - C_{24} saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas; m, n y o en la fórmula (I) son iguales o diferentes y son cada uno independientemente un número entero de 1 a 200, preferiblemente de 1 a 80, más preferiblemente de 2 a 70, con la condición de que el número promedio de la suma de $m + n + o$ sea mayor que 5, preferiblemente de 20 a 70, más preferiblemente de 30 a 60; y

el catalizador de calcio (C) es un catalizador que puede obtenerse mediante una reacción que implica

(A) hidróxido de calcio y

(B) un ácido carboxílico que comprende de 3 a 40 átomos de carbono,

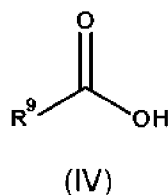
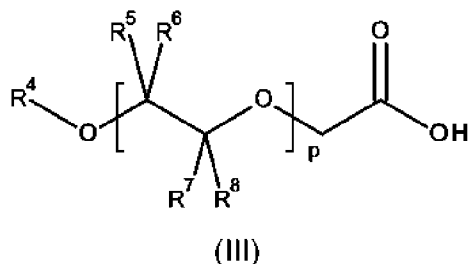
donde la relación molar de hidróxido de calcio (A) a ácido carboxílico (B) en la preparación del catalizador (C) es de 1:1 a 1:5.

En la preparación del catalizador (C), la relación molar de hidróxido de calcio (A) y el ácido carboxílico (B) que comprende de 3 a 40 átomos de carbono es de 1:1 a 1:5. Preferiblemente, la relación molar (A):(B) es de 1:1,5 a 1:4, más preferiblemente de 1:1,8 a 1:2,2, incluso más preferiblemente de 1:1,9 a 1:2,1. En una realización particularmente preferida, la relación de (A):(B) en la preparación del catalizador (C) es de aproximadamente 1:2.

La reacción para la preparación del catalizador (C) se lleva a cabo preferiblemente en presencia de al menos un disolvente polar, más preferiblemente un disolvente polar que comprende al menos un grupo hidroxilo, incluso más preferiblemente al menos un alcohol que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o una mezcla de los mismos con agua. En una realización particularmente preferida, el disolvente polar es propan-2-ol o una mezcla del mismo con agua. En otra realización particularmente preferida, el disolvente polar es etanol o una mezcla del mismo con agua.

El ácido utilizado como ácido carboxílico (B) que comprende de 3 a 40 átomos de carbono es preferiblemente un ácido

carboxílico representado por la fórmula (III) o la fórmula (IV).



En la fórmula (III), R⁴ se selecciona típicamente de entre grupos alquilo C₁-C₃₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferiblemente grupos alquilo C₅-C₂₀, más preferiblemente grupos alquilo C₈-C₁₈. R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ en la fórmula (III) son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo. Preferiblemente, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son hidrógeno.

Además, p en la fórmula (III) es un número entero de 0 a 20, preferiblemente un número entero de 1 a 20, más preferiblemente un número entero de 1 a 11, incluso más preferiblemente un número entero de 2 a 5. En una realización preferida, en el ácido carboxílico de la fórmula (III) R⁴ es un grupo alquilo C₈-C₁₈ saturado o insaturado, lineal o ramificado, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son hidrógeno y p es un número entero de 1 a 11.

En una realización preferida adicional de la invención, en el ácido carboxílico de la fórmula (III) R⁴ es un grupo alquilo C₈-C₁₈ saturado o insaturado, lineal o ramificado, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son hidrógeno y p es un número entero de 2 a 5.

En la fórmula (IV) R⁹ se selecciona de un grupo alquilo C₅-C₃₀ saturado o insaturado, lineal o ramificado, preferiblemente un grupo alquilo C₈-C₁₈, más preferiblemente un grupo alquilo C₈-C₁₂. En una realización particularmente preferida de la invención, el ácido carboxílico de la fórmula (IV) es ácido iso-nonanoico.

Más preferiblemente, el ácido carboxílico (B) que comprende 3 a 40 átomos de carbono es un ácido carboxílico representado por la fórmula (III), especialmente donde R⁴ es un grupo alquilo C₈-C₁₈ saturado o insaturado, lineal o ramificado, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son hidrógeno y p es un número entero de 2 a 5.

Es aconsejable realizar la reacción para obtener el catalizador (C) en presencia de un ácido adicional (AC) que tenga un valor de pK_a de 3 o menos, preferiblemente 2 o menos, preferiblemente 0 o menos, y a menudo -3 o menos.

Preferiblemente, el ácido adicional (AC) se selecciona del grupo que consiste en ácidos de óxidos de azufre y óxidos de fósforo, más preferiblemente del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácidos sulfónicos (tales como ácido metanosulfónico), ácido fosforoso, ácido fosforoso y ácidos fosfónicos (tales como ácido metanosulfónico). El ácido sulfúrico, el ácido sulfuroso y el ácido metanosulfónico son de particular interés.

En una realización particularmente preferida de la invención, la reacción mediante la cual se obtiene el catalizador (C) se lleva a cabo en presencia de ácido sulfúrico.

Preferiblemente, el ácido adicional (AC) se usa en la reacción, por consiguiente, la relación molar del hidróxido de calcio (A) al ácido (AC) es de 5:1 a 1:1, más preferiblemente de 3:1 a 1:1, incluso más preferiblemente de 2:1 a 1:1.

Es particularmente ventajoso preparar el catalizador de calcio (C) permitiendo primero que el hidróxido de calcio (A) reaccione con el ácido carboxílico (B), preferiblemente en un disolvente como se describió anteriormente, después de lo cual la mezcla de reacción se trata adicionalmente con el ácido (AC).

Para la reacción mediante la cual se obtiene el catalizador de calcio (C), se puede emplear cualquier reactor común, preferiblemente un reactor con un medio de agitación/mezcla, tal como, por ejemplo, un agitador magnético, un agitador mecánico, un mezclador estático, un mezclador o un dispersador por lotes. De manera particularmente preferible, la mezcla de los componentes se lleva a cabo utilizando un dispersador por lotes.

La preparación del catalizador (C) se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 50 a 200 kPa (0,5 a 2 bar), preferiblemente de 80 a 150 kPa (0,8 a 1,5 bar), incluso más preferiblemente de 90 a 120 kPa (0,9 a 1,2 bar).

En una realización preferida, el catalizador se prepara a presión atmosférica. Además, el catalizador (C) se prepara preferiblemente a una temperatura de -30 °C a 80 °C, preferiblemente de -10 °C a 60 °C, más preferiblemente de 0 °C a 50 °C. En una realización preferida, el catalizador se prepara a una temperatura de 20 a 40 °C, especialmente a temperatura ambiente.

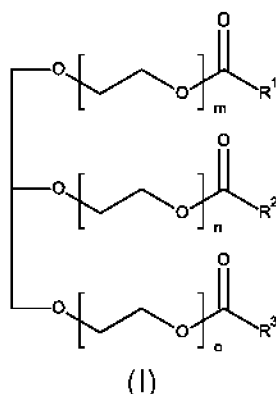
El catalizador de calcio así preparado (C) típicamente tiene un contenido de iones Ca^{2+} que está entre el 0,5 % en peso y el 5 % en peso, a menudo del 1 al 4 % en peso, a menudo del 2 al 3 % en peso.

Opcionalmente, el catalizador se puede liberar de componentes volátiles, tales como el disolvente, agua y otros subproductos volátiles mediante el empleo de procedimientos comúnmente utilizados.

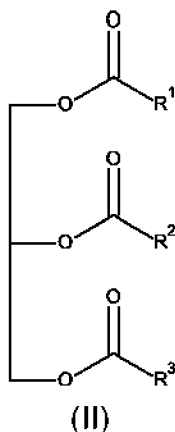
Preferiblemente, los componentes volátiles se eliminan al vacío, por ejemplo, a una presión inferior a 80 kPa (0,8 bar), preferiblemente inferior a 30 kPa (0,3 bar), más preferiblemente inferior a 10 kPa (0,1 bar), y/o a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 50 a 180 °C, preferiblemente de 70 a 150 °C, más preferiblemente de 80 a 120 °C.

En una realización particularmente preferida de la invención, los compuestos volátiles se eliminan en un evaporador rotatorio a una presión inferior a 10 kPa (0,1 bar) y una temperatura de 80 °C a 120 °C.

Los ésteres de glicerol etoxilados Z1) son ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I)



y se preparan a partir de óxido de etileno y uno o más triglicéridos de la fórmula (II)



en presencia del catalizador de calcio (C) como se definió anteriormente.

R^1 , R^2 y R^3 en la fórmula (I) de los ésteres de glicerol etoxilados de la invención y en uno o más triglicéridos de la fórmula (II) a partir de los cuales se preparan los ésteres de glicerol etoxilados de la invención, son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre cadenas de alquilo $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, preferiblemente cadenas de alquilo $\text{C}_9\text{-C}_{20}$, más preferiblemente cadenas de alquilo $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$.

m , n y o en la fórmula (I) de los ésteres de glicerol etoxilados de la invención son cada uno independientemente un número entero de 1 a 200, preferiblemente de 1 a 80, más preferiblemente de 2 a 70, con la condición de que el número promedio de la suma de $m + n + o$ sea mayor que 5, preferiblemente de 20 a 70, más preferiblemente de 30 a 60, evaluado a partir del valor de saponificación medido en función de la norma DIN EN ISO 3681.

El uno o más triglicéridos de la fórmula (II) no están particularmente limitados y pueden ser triglicéridos naturales o triglicéridos sintéticos. Preferiblemente, los triglicéridos no contienen ningún grupo hidroxilo libre.

El valor de hidroxilo de los ésteres de glicerol etoxilados de la invención, preparados en presencia del catalizador definido anteriormente (C), medido en función de la norma DIN EN ISO 4629-2, es típicamente inferior a 6 mg KOH/g por encima del valor de hidroxilo de uno o más triglicéridos de la fórmula (II).

A menudo, el índice de hidroxilo de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) está en total por debajo de 7 mg de KOH/g, preferiblemente por debajo de 6 mg de KOH/g, más preferiblemente por debajo de 5 mg de KOH/g. Además, la relación de grupos CH_2OH a grupos alquil- CH_3 en los ésteres de glicerol etoxilados de la invención es típicamente inferior a 0,15, preferiblemente inferior a 0,12, más preferiblemente inferior a 0,08, incluso más preferiblemente inferior a 0,06, medida como la relación de las integrales de las señales correspondientes en los espectros de RMN de protones. En una realización particularmente preferida de la invención, el índice de hidroxilo de los ésteres de glicerol etoxilados de la invención está por debajo de 7 mg de KOH/g y la relación de grupos CH_2OH a grupos alquil- CH_3 de los ésteres de glicerol etoxilados de la invención está por debajo de 0,12. En una realización particularmente más preferida de la invención, el valor de hidroxilo está por debajo de 5 mg de KOH/g y la relación de grupos CH_2OH a grupos alquil- CH_3 está por debajo de 0,06.

Preferiblemente, el valor de saponificación de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) está por debajo de 220 mg de KOH/g, más preferiblemente por debajo de 150 mg de KOH/g, incluso más preferiblemente por encima de 70 mg de KOH/g, medido en función de la norma DIN EN ISO 3681.

Los ésteres de glicerol etoxilados Z1) se pueden usar tanto en abrillantadores convencionales como en productos combinados convencionales, así como en cualquier otra forma de formulación detergente conocida en la técnica. Los ésteres de glicerol etoxilados Z1) muestran sus efectos beneficiosos independientemente de la forma o el procedimiento de preparación de la composición detergente para lavavajillas.

Otro beneficio de la invención es que la composición detergente para lavavajillas en función de la invención conduce a una capacidad de secado mejorada de los platos tratados con la composición de la invención.

Además, los ésteres de glicerol etoxilados Z1) no aumentan la velocidad de formación de espuma de las composiciones detergentes, por lo que la composición detergente para lavavajillas en función de la invención es débilmente espumante.

Por otra parte, la composición detergente para lavavajillas en función de la invención conserva las propiedades beneficiosas de abrillantamiento incluso en composiciones sin fosfato.

Preferiblemente, la composición detergente para lavavajillas en función de la invención comprende los ésteres de glicerol etoxilados Z1) en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 10 % en peso, más preferiblemente del 1 al 6 % en peso, en función del peso total de la composición detergente.

El valor de pH de la composición detergente para lavavajillas en función de la invención es preferiblemente de 8 a 13, más preferiblemente de 9 a 11,5, incluso más preferiblemente de 9,5 a 11,5 medido a 20 °C, como una solución acuosa al 10 % en peso de la composición detergente para lavavajillas según la invención.

La composición detergente de la invención (como se describió anteriormente) puede comprender además de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) de la fórmula (I) uno o más componentes seleccionados de entre:

Z2) una o más enzimas;

Z3) uno o más mejoradores;

Z4) uno o más agentes blanqueadores;

Z5) uno o más tensioactivos;

Z6) uno o más polímeros;

Z7) uno o más aditivos adicionales seleccionados preferiblemente de entre el grupo que consiste en agentes quelantes, inhibidores de la corrosión del vidrio, agua, disolventes orgánicos, espesantes, inhibidores de la formación de espuma, partículas de color, agentes protectores de plata, agentes para prevenir el deslustre de la plata, inhibidores de la corrosión, colorantes, cargas, agentes germicidas, agentes hidrotropicos, antioxidantes, estabilizadores enzimáticos, perfumes, solubilizantes, vehículos, auxiliares de procesamiento, pigmentos y reguladores del pH.

Preferiblemente, la una o más enzimas del componente Z2), si están presentes, se seleccionan de entre el grupo que consiste en proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas y oxidoreductasas.

Las enzimas son típicamente de origen natural. Se pueden obtener variantes mejoradas que se basan en moléculas naturales para el uso en composiciones detergentes para lavavajillas y, en consecuencia, se prefieren.

Entre las proteasas, se prefieren las del tipo subtilisina. Ejemplos son las subtilisinas BPN' y Carlsberg, así como sus formas avanzadas, proteasa PB92, subtilisinas 147 y 309, proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y subtilasas.

Los ejemplos de amilasas aplicables en función de la invención son α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae*, así como sus derivados mejorados para su uso en composiciones detergentes para lavavajillas. Además, se prefieren la α -amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) DE *B. agaradherens* (DSM 9948).

Además, las lipasas o cutinasas se pueden usar en la composición detergente de la invención, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también para preparar *in situ* peroxiácidos a partir de precursores apropiados. Las lipasas ejemplares son aquellas que se originan a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o sus formas avanzadas, especialmente aquellas con el intercambio de aminoácidos D96L. Las cutinasas ejemplares son aquellas originalmente aislables de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*.

Además, se pueden utilizar enzimas que se agrupan bajo el término hemicelulasas. Estas son, por ejemplo, mananasas, xantanilasas, pektinilasas (=pektinasas), pektinesterasas, pektatilasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanastas y β -glucanasas.

Para aumentar el efecto blanqueador, la composición detergente de la invención también puede comprender oxidoreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa o mangan- peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente, se añaden compuestos adicionales, preferiblemente orgánicos, más preferiblemente aromáticos que interactúan con las enzimas, con el fin de aumentar la actividad de las oxidoreductasas correspondientes (potenciadores) o para facilitar el transporte de electrones entre las enzimas oxidantes y las contaminaciones si sus potenciales redox tienen una gran diferencia (mediadores).

Las enzimas se pueden usar en cualquier forma conocida en la técnica, por ejemplo, como preparaciones sólidas granuladas, extruídas o liofilizadas o, particularmente en formulaciones líquidas o en gel, como soluciones de las enzimas, preferiblemente altamente concentradas, con un bajo contenido de agua y/o mezcladas con estabilizadores.

Alternativamente, las enzimas pueden estar en una forma encapsulada, tanto en composiciones sólidas como líquidas. Por ejemplo, una solución enzimática se puede secar por pulverización o extruir junto con un polímero preferiblemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo, cuando las enzimas están encerradas en un gel solidificado o tal del tipo núcleo-cubierta, donde un núcleo que contiene enzimas está recubierto con un recubrimiento protector impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. En capas adicionales se pueden incluir agentes activos adicionales tales como estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueadores o tintes. Dichas cápsulas se preparan mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, granulación con agitación o granulación con rodillos o en procedimientos de lecho fluidizado. Ventajosamente, dichos granulados están recubiertos con agentes formadores de película poliméricos y, por lo tanto, tienen bajo contenido de polvo y son estables al almacenamiento.

Además, es posible componer dos o más enzimas para preparar gránulos con múltiples actividades enzimáticas.

La composición detergente para lavavajillas en función de la invención comprende la una o más enzimas Z2) preferiblemente en cantidades del 1×10^{-6} al 5 % en peso, más preferiblemente del 1×10^{-5} al 3 % en peso, incluso más preferiblemente del 1×10^{-4} al 2 % en peso, en función del peso total de la composición detergente.

Esta cantidad se refiere a la proteína activa. La concentración de proteína se puede determinar mediante procedimientos conocidos tales como el procedimiento BCA o el procedimiento Biuret.

Los mejoradores Z3), así como otros ingredientes que se pueden usar en la composición detergente de la presente invención, se describen, por ejemplo, en US 2010/0160204 y EP-A 1757676.

Los mejoradores Z3), si están presentes, se pueden seleccionar, por ejemplo, de entre el grupo que consiste en carbonatos, bicarbonatos, mejoradores orgánicos, preferiblemente ácido metilglicinadiacético (MGDA), silicatos, fosfatos, fosfonatos e hidróxidos de metales alcalinos.

Se da preferencia al uso de carbonato(s) y/o bicarbonato(s), preferiblemente carbonato(s) de metal alcalino, más preferiblemente carbonato de sodio.

Estas sustancias se usan preferiblemente en cantidades del 2 al 50 % en peso, preferiblemente del 10 al 30 % en peso y en particular del 10 al 25 % en peso, en función del peso total de la composición detergente en función de la invención. Los mejoradores orgánicos incluyen policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliactales y dextrinas. Los mejoradores orgánicos útiles son, entre otros, ácidos policarboxílicos que se pueden usar en forma del ácido libre y/o sus sales de sodio, donde los ácidos policarboxílicos se entienden como aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de un resto ácido. Por ejemplo, estos pueden ser ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos y ácido nitrilotriacético (NTA) y mezclas de los mismos. Además de su efecto mejorador, los ácidos libres típicamente también tienen la propiedad de un agente acidificante y, por consiguiente, también sirven

para establecer un pH más bajo y más suave para la composición detergente en función de la invención. En particular, son adecuados el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico, el ácido tartárico y cualquier mezcla de los mismos.

5 Los ácidos aminocarboxílicos comunes que se prefieren en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido metilglutámico-diacético (MGDA) y ácido glutámico diacético (GLDA) o mezclas de los mismos.

Los mejoradores preferidos adicionales son los ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sus sales o sus precursores. Se da especial preferencia al uso de ácidos poliaspárticos, sus sales o sus derivados.

10 El uso de ácido cítrico y/o citratos es particularmente ventajoso para las propiedades de limpieza y abrillantamiento de la composición detergente de la invención. Se da preferencia a las composiciones detergentes que contienen ácido cítrico o una sal de ácido cítrico, siendo la fracción en peso de ácido cítrico o de la sal de ácido cítrico preferiblemente del 2 al 50 % en peso, más preferiblemente del 5 al 30 % en peso e incluso más preferiblemente del 10 al 30 % en peso, en función del peso total de la composición detergente.

15 En otra realización preferida de la invención, las composiciones para lavavajillas en función de la invención contienen MGDA como uno de sus mejoradores. Los detergentes para lavavajillas en función de la invención contienen preferiblemente del 0,5 al 25 % en peso, más preferiblemente del 2 al 25 % en peso de MGDA, en función del peso total de la composición detergente.

20 Como mejoradores orgánicos, también son adecuados los carboxilatos poliméricos. Estos son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos de ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico, por ejemplo, aquellas que tienen un peso molecular de 500 a 70.000 g/mol. Los carboxilatos poliméricos adecuados son en particular poliacrilatos que tienen preferiblemente un peso molecular de 2.000 a 20.000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, los poliacrilatos de cadena corta que tienen masas molares de 2.000 a 10.000 g/mol y más preferiblemente de 3.000 a 5.000 g/mol son incluso más preferidos en este grupo.

25 También son adecuados los carboxilatos copoliméricos. Los comonómeros adecuados son ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Son particularmente adecuados los carboxilatos copoliméricos de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico. Los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 10 al 50 % en peso de ácido maleico demostraron ser particularmente adecuados. Su peso molecular con respecto a los ácidos libres es preferiblemente de 2.000 a 70.000 g/mol, más preferiblemente de 20.000 a 50.000 g/mol y en particular de 30.000 a 40.000 g/mol. También es posible utilizar copolímeros de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácidos mono- o C₄-C₁₀-dicarboxílicos C₃-C₁₀ monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico con al menos un monómero modificado hidrófilo o hidrófobo, como se enumera a continuación.

35 Los monómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, isobuteno, diisobuteno, butano, penteno, hexeno y estireno, olefinas que tienen 10 o más átomos de carbono o mezclas de los mismos, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno, α -olefina C₂₂, una mezcla de α -olefinas C₂₀-C₂₄ y poliisobuteno que tiene una media numérica de 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

40 Los monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato y monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alquileo y opcionalmente otros monómeros ionogénicos o no ionogénicos. Los ejemplos de monómeros hidrófilos enumerados anteriormente son alcohol alílico, isoprenol, (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), (met)acrilato de metoxipoli(propilenglicol), (met)acrilato de metoxipoli(butilenglicol), (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato de etoxipoli(etilenglicol), (met)acrilato de etoxipoli(propilenglicol), (met)acrilato de etoxipoli(butilenglicol) y (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Los polialquilenglicoles pueden contener de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y especialmente de 10 a 30 unidades de óxido de alquileo por molécula.

Los monómeros particularmente preferidos que contienen grupos de ácido sulfónico son

ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico,

50 ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ácido 2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfónico), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico,

ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo,

55 metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales de dichos ácidos, tales como sus sales de sodio, potasio o amonio.

Los monómeros que contienen grupos fosfonato particularmente preferidos son el ácido vinilfosfónico y sus sales. Además, también se pueden utilizar polímeros anfóteros como mejoradores.

Cuando la composición detergente en función de la invención comprende uno o más carboxilatos (co)poliméricos, la cantidad de estos carboxilatos (co)poliméricos en el agente para el lavado automático de vajillas en función de la invención es preferiblemente del 0,5 al 20 % en peso y, en particular, del 3 al 10 % en peso, en función del peso total de la composición detergente de la invención.

Los oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferiblemente disuccinato de etilendiamina, son mejoradores orgánicos preferidos, a menudo denominados coadyuvantes. Entre estos, se prefiere etilendiamina-N,N'-disuccinato (EDDS), especialmente utilizado en forma de sus sales de sodio o magnesio. Además, como mejorador o coadyuvante se prefieren en este contexto disuccinatos de glicerol y trisuccinatos de glicerol.

La composición detergente en función de la invención puede contener preferiblemente mejoradores de silicatos laminares de sodio cristalinos de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, donde M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferiblemente de 1,9 a 4, más preferiblemente 2, 3 o 4, e y es un número de 0 a 33, preferiblemente de 0 a 20.

La composición detergente en función de la invención contiene preferiblemente los silicatos laminares de sodio cristalinos de la fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso, más preferiblemente del 0,2 al 15 % en peso, incluso más preferiblemente del 0,4 al 10 % en peso, en función del peso total de la composición detergente para lavavajillas.

También es posible usar silicatos de sodio amorfos que tienen un módulo de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferiblemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que muestran preferiblemente propiedades de disolución retardada y lavado secundario. El retraso de disolución en comparación con los silicatos de sodio amorfos convencionales puede ser causado de diferentes maneras, por ejemplo, por tratamiento superficial, composición, compactación, condensación o secado excesivo. En el contexto de esta invención, el término "amorfo" significa que los silicatos no producen reflejos de rayos X agudos típicos de sustancias cristalinas en experimentos de difracción de rayos X, pero a lo sumo causan uno o más máximos de la radiación de rayos X dispersa, que tienen un ancho de múltiples grados del ángulo de difracción.

Alternativamente, o en combinación con los silicatos de sodio amorfos mencionados anteriormente, se pueden usar silicatos amorfos a los rayos X, cuyas partículas de silicato muestran máximos de difracción borrosos o incluso agudos en experimentos de difracción de electrones.

Esto se debe interpretar en el sentido de que los productos tienen regiones microcristalinas del tamaño de diez a unos pocos cientos de nm, prefiriéndose valores de hasta un máximo de 50 nm y, en particular, de hasta un máximo de 20 nm. Dichos silicatos amorfos de rayos X también tienen un retraso de disolución en comparación con los vidrios de agua convencionales. Particularmente preferidos son silicatos amorfos condensados/compactados, silicatos amorfos compuestos y silicatos amorfos de rayos X sobresecados. En el contexto de la presente invención, se prefiere que estos silicatos, preferiblemente silicatos de metales alcalinos, en particular preferiblemente alcalidisilicatos cristalinos o amorfos, estén presentes en la composición detergente para lavavajillas de la invención en cantidades del 3 al 60 % en peso, preferiblemente del 8 al 50 % en peso y más preferiblemente del 20 al 40 % en peso, en función del peso total de la composición detergente.

Los fosfatos demostraron ser mejoradores efectivos en términos de rendimiento de limpieza. Entre la gran cantidad de fosfatos disponibles comercialmente, los fosfatos de metales alcalinos tienen la mayor importancia en la industria del lavado y la limpieza, en particular el trifosfato pentasódico o el trifosfato pentapotásico (tripolifosfato de sodio o potasio).

Los fosfatos de metales alcalinos son el término resumido para las sales de metales alcalinos (especialmente las sales de sodio y potasio) de los diversos ácidos fosfóricos, como los ácidos metafosfóricos $(\text{HPO}_3)_m$, el ácido ortofosfórico H_3PO_4 y los representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos combinan varias ventajas: actúan como portadores de metales alcalinos, impiden los depósitos de cal en las piezas de la máquina y contribuyen al rendimiento de limpieza de la composición detergente.

Los fosfatos técnicamente particularmente importantes son el trifosfato de pentasodio $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio) y la correspondiente sal de potasio trifosfato de pentapotasio $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio). Los tripolifosfatos de sodio y potasio también se usan preferiblemente en función de la invención. Si se usan fosfatos en la composición detergente en función de la invención, los agentes preferidos comprenden fosfato(s), preferiblemente fosfato(s) de metal alcalino, más preferiblemente trifosfato de pentasodio o pentapotasio (tripolifosfato de sodio o potasio), en cantidades del 2 al 50 % en peso, preferiblemente del 2 al 30 % en peso, más preferiblemente del 3 al 25 % en peso y en particular preferiblemente del 3 al 15 % en peso, en función del peso total de la composición detergente en función de la invención.

Como mejoradores adicionales, la composición detergente para lavavajillas en función de la invención puede contener uno o más fosfonatos, que a menudo se denominan coadyuvantes. La cantidad de fosfonatos en la composición detergente de la invención es preferiblemente del 0,5 al 20 % en peso y más preferiblemente del 1,0 al 10 % en peso, en función del peso total de la composición detergente.

Los fosfonatos quelantes incluyen una serie de compuestos diferentes tales como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP). Los fosfonatos de hidroxialcano y aminoalcano resultan particularmente preferentes. Entre los fosfonatos de hidroxialcano, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia, preferiblemente como coadyuvante. Se utiliza preferiblemente como sal sódica, de la cual la sal disódica reacciona de forma neutra y la sal tetrasódica reacciona de forma alcalina (pH 9). Como aminoalcanfosfonatos, son aplicables el etilendiaminotetrametilenfosfonato (EDTMP), el dietilentriaminopentametilenfosfonato (DTPMP) y sus homólogos superiores, entre otros. Se utilizan preferiblemente en forma de sales de sodio de reacción neutra (por ejemplo, como la sal hexasódica de EDTMP o como la sal hepta- y octasódica de DTPMP). De la clase de fosfonatos, se utiliza preferiblemente HEDP.

Las composiciones detergentes en función de la invención pueden contener, como mejoradores adicionales, hidróxidos de metales alcalinos. Estos portadores alcalinos se usan preferiblemente solo en pequeñas cantidades, típicamente en cantidades del 10 % en peso o menos, preferiblemente el 6 % en peso o menos, más preferiblemente el 5 % en peso o menos, incluso más preferiblemente del 0,1 al 5 % en peso y en particular del 0,5 al 5 % en peso, en función del peso total de la composición detergente.

En una realización preferida adicional de la invención, la composición detergente en función de la invención comprende uno o más mejoradores del grupo de mejoradores orgánicos. En una realización particularmente preferida de la invención, la composición detergente contiene uno o más mejoradores del grupo que consiste en citrato, ácido metilglicinadiacético (MGDA) y etilendiamina-N,N'-disuccinato (EDDS). En una realización particularmente preferida de la invención, los detergentes para lavavajillas automáticos en función de la invención contienen MGDA, específicamente su sal trisódica.

La composición detergente en función de la invención puede contener dichos mejoradores tanto individualmente como en forma de mezclas de dos, tres, cuatro o más mejoradores. En una realización preferida de la invención, la composición detergente en función de la invención no contiene ningún mejorador de fosfato.

La composición detergente en función de la invención contiene el uno o más mejoradores del componente Z3), preferiblemente en cantidades del 2 al 50 % en peso, más preferiblemente en cantidades del 10 al 30 % en peso y especialmente preferiblemente en cantidades del 10 al 25 % en peso, en función del peso total de la composición detergente para lavavajillas a máquina en función de la invención.

El agente blanqueador Z4) de la composición detergente para lavavajillas en función de la invención, si está presente, contiene preferiblemente una o más sustancias seleccionadas de entre el grupo que consiste en blanqueadores, activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo.

Como blanqueador, la composición detergente de la invención puede contener un blanqueador de oxígeno. Entre estos blanqueadores de oxígeno, que producen H_2O_2 en agua, son de particular importancia el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidrato y el perborato de sodio monohidrato. Otros blanqueadores aplicables son, por ejemplo, peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato y sales de peroxiácidos o peroxiácidos que producen H_2O_2 , tales como peroxibenzoatos, peroxifitalatos, ácido diperoxiacelaico, ácido ftaloiminoperoxi o ácido diperoxidodecanodioico. También se pueden usar blanqueadores orgánicos. Los blanqueadores orgánicos típicos son peróxidos de diacilo, tales como peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, tales como alquil peroxiácidos y aril peroxiácidos.

La composición detergente en función de la invención comprende preferiblemente uno o más blanqueadores seleccionados de entre el grupo que consiste en blanqueadores de oxígeno, peroxi pirofosfatos, perhidratos de citrato y sales de peroxiácidos o peroxiácidos y blanqueadores orgánicos que suministran H_2O_2 . En particular, preferiblemente, la composición detergente contiene del 1,0 al 20 % en peso, preferiblemente del 4,0 al 18 % en peso y, más preferiblemente, del 8 al 15 % en peso de un blanqueador de oxígeno, preferiblemente percarbonato de sodio, en función del peso total de la composición detergente para lavavajillas.

Para lograr un efecto de blanqueo mejorado cuando se lava la vajilla a temperaturas de aproximadamente 60 °C e inferiores, la composición detergente de la invención puede contener adicionalmente uno o más activadores de blanqueo. Preferiblemente, los uno o más activadores de blanqueo se seleccionan de entre el grupo que consiste en los que, en las condiciones de perhidrólisis, dan como resultado ácidos peroxicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas son aquellas que portan grupos O- y/o N-acilo con el número indicado anteriormente de átomos de carbono y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a las alquilendiaminas poliáciladas, siendo particularmente adecuada la tetraacetiletildiamina (TAED).

Los activadores de blanqueo, en particular la TAED, se usan preferiblemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, más preferiblemente en cantidades del 0,1 al 8 % en peso, incluso más preferiblemente en cantidades del 2 al 8 % en peso, particularmente en cantidades del 2 al 6 % en peso, en función del peso total de la composición detergente en función de la invención.

Además de, o en lugar de, los activadores de blanqueo convencionales, también se pueden usar los llamados catalizadores de blanqueo. Estas sustancias son sales de metales de transición que mejoran el blanqueo o complejos

de metales de transición tales como complejos de Mn, Fe, Co, Ru o Mo-salen o complejos de carbonilo. Los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos de trípode que contienen nitrógeno y complejos de amina de Co, Fe, Cu y Ru también se pueden utilizar como catalizadores de blanqueo.

Se prefiere particularmente el uso de complejos de manganeso en el estado de oxidación II, III, IV o V, que preferiblemente contienen uno o más ligandos macrocíclicos con funciones donantes N, NR, PR, O y/o S. Se prefieren los ligandos que tienen funciones donantes de nitrógeno. Se prefiere particularmente el uso de uno o más catalizadores de blanqueo que contienen como ligandos macromoleculares 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). Los complejos de manganeso adecuados son, por ejemplo, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1 \mu\text{-OAc}_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc}=\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$.

En una realización preferida adicional de la invención, la composición detergente en función de la invención comprende uno o más catalizadores de blanqueo del grupo de sales de metales de transición que mejoran el blanqueo y complejos de metales de transición, preferiblemente del grupo de los complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) y 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me₄-TACN), ya que el resultado de limpieza se puede mejorar significativamente mediante estos catalizadores de blanqueo.

Preferiblemente, el agente blanqueador Z4) comprende uno o más blanqueadores y una o más sustancias del grupo de activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo. Más preferiblemente, el agente blanqueador comprende uno o más blanqueadores, uno o más activadores de blanqueador y uno o más catalizadores de blanqueador.

La composición detergente en función de la invención contiene el agente blanqueador del componente Z4) preferiblemente en cantidades del 1 al 40 % en peso, más preferiblemente en cantidades del 0,5 al 30 % en peso e incluso más preferiblemente en cantidades del 3 al 25 % en peso, en función del peso total de la composición detergente.

El uno o más tensioactivos del componente Z5) de la composición detergente en función de la invención, si están presentes, se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, tensioactivos zwitteriónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y mezclas de los mismos.

Los tensioactivos no iónicos adecuados pueden ser cualquier tensioactivo no iónico conocido en la técnica, preferiblemente seleccionado de entre el grupo que consiste en alcoxilatos de alcoholes grasos, alcoxilatos de alcoholes grasos protegidos terminalmente, copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, N-aciilglucamidas y alcoholes poli(alcoxilados) protegidos terminalmente con epoxi.

Entre estos tensioactivos no iónicos del componente Z5), los tensioactivos preferidos tienen la fórmula general (V)



donde

R_a es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado de 8 a 30 átomos de carbono o un grupo alquenoil insaturado lineal o ramificado que tiene uno o más enlaces dobles y 8 a 30 átomos de carbono,

A se selecciona de entre el grupo que consiste en -C₂H₄- y -C₃H₆-,

X es un número del 1 al 150,

Y es H, un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo -CH(OH)-R_b, y R_b es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 30 átomos de carbono, y donde el grupo -(AO)_x- comprende uno o más grupos -C₂H₄O- y adicionalmente puede comprender uno o más grupos -C₃H₆O-, y, si el grupo -(AO)_x- comprende simultáneamente grupos -C₂H₄O- y -C₃H₆O-, los grupos -C₂H₄O- y -C₃H₆O- se pueden distribuir de cualquier manera, preferiblemente de manera estadística, en forma de gradiente o de bloque, y más preferiblemente en forma de bloque dentro del grupo -(AO)_x y la cantidad molar de grupos -C₂H₄O en el grupo -(AO)_x- es preferiblemente mayor que la cantidad molar de grupos -C₃H₆O.

Los ejemplos de los grupos alquilo y alquenoil de R_a de la fórmula (V) son, por ejemplo, los grupos alquilo y alquenoil de los siguientes alcoholes R_a-OH: 1-octanol (alcohol caprílico), 2-etilhexanol, 1-nonanol (alcohol pelargónico), 1-decanol (alcohol cáprico), 1-undecanol, 1-dodecanol (alcohol laurílico), 1-tridecanol, isotridecanol, 1-tetradecanol (alcohol miristílico), 1-pentadecanol, 1-hexadecanol (alcohol cetílico), cis-9-hexadeceno-1-ol (alcohol palmitoleílico), 1-heptadecanol, 1-octadecanol (alcohol estearílico), alcohol cetearílico, 16-metilheptadecan-1-ol (alcohol isoestearílico), 9E-octadeceno-1-ol (alcohol elaidílico), cis-9-octadeceno-1-ol (alcohol oleílico), alcohol oleil cetílico (es decir, una mezcla de alcohol oleílico y alcohol cetílico), 9Z,12Z-octadecadien-1-ol (alcohol linoleílico), 9E,12E-octadecadien-1-ol (alcohol elaidolinoleílico), 9Z,12Z,15Z-octadecadien-1-ol (alcohol linolenílico), 9E, 12E,15E-octadecadien-1-ol (alcohol elaidolinolenílico), 1-nonadecanol, 1-eicosanol (alcohol araquidílico), 1-heneicosanol, 1-docosanol (alcohol behenílico),

cis-13-docosen-1-ol (alcohol erucílico), 1-tetracosanol (alcohol lignocerílico), 1-hexacosanol (alcohol cerílico), 1-octacosanol (alcohol montanílico) y 1-triacontanol (alcohol miricílico) o mezclas de los mismos.

R_a en la fórmula (V) representa preferiblemente un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 8 a 22 átomos de carbono o un grupo alquenoil insaturado lineal o ramificado que tiene uno o más enlaces dobles y de 8 a 22 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 8 a 18 átomos de carbono o un grupo alquenoil insaturado lineal o ramificado que tiene uno o más enlaces dobles y de 8 a 18 átomos de carbono y, particular y preferiblemente, un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 12 a 15 átomos de carbono o un grupo alquenoil insaturado lineal o ramificado que tiene uno o más enlaces dobles y de 12 a 15 átomos de carbono.

Preferiblemente, los grupos R_a en la fórmula (V) son grupos alquilo.

Preferiblemente, x en la fórmula (V) es un número de 1 a 50, más preferiblemente de 1 a 20, e incluso más preferiblemente de 5 a 20.

Como ejemplo de los grupos alquilo Y y R_b de los compuestos de la fórmula (V), se pueden mencionar los ejemplos dados anteriormente para el grupo alquilo R_a del compuesto de la fórmula (V). Los ejemplos adicionales son los grupos alquilo metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, *n*-pentilo, sec-pentilo (2-pentilo), 3-pentilo, 2-metilbutilo, iso-pentilo (3-metilbutilo), 3-metilbut-2-ilo, 2-metilbut-2-ilo, neo-pentilo (2,2-dimetilpropilo), 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, 2-etil-1-butilo, 1-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo y 4-heptilo.

Cuando Y en la fórmula (V) representa un grupo alquilo lineal o ramificado, es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono.

R_b en la fórmula (V) representa preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 8 a 22 átomos de carbono.

En una realización preferida de la invención, el grupo $-(AO)_x-$ consiste en uno o más grupos $-C_2H_4O$ y no contiene grupos $-C_3H_6O$.

En una realización preferida adicional de la invención, el grupo $-(AO)_x-$ contiene uno o más grupos $-C_2H_4O$ y uno o más grupos $-C_3H_6O$. En esta realización preferida de la invención, la cantidad molar de los grupos $-C_3H_6O$, basándose en la cantidad total de grupos $-C_2H_4O$ y $-C_3H_6O$, es preferiblemente inferior al 50 %, más preferiblemente del 45 % o inferior al 45 %, incluso más preferiblemente del 40 % o inferior al 40 % y en particular preferiblemente del 33 % o inferior al 33 %.

En una realización preferida adicional de la invención, Y en la fórmula (V) representa H . En esta realización preferida de la invención, la cantidad molar de grupos $-C_3H_6O$, en función de la cantidad total de grupos $-C_2H_4O$ y $-C_3H_6O$, es preferiblemente del 20 a menos del 50 %, más preferiblemente del 33 al 45 %, e incluso más preferiblemente del 33 al 40 %.

Si Y tiene un significado distinto de H , la cantidad molar de los grupos $-C_3H_6O$, en función de la cantidad total de grupos $-C_2H_4O$ y $-C_3H_6O$, es preferiblemente del 20 % o menos del 20 % y en particular preferiblemente del 10 % o menos del 10 %.

En una realización preferida adicional de la invención, Y en la fórmula (V) representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. En esta realización preferida de la invención, la cantidad molar de los grupos $-C_3H_6O$, en función de la cantidad total de grupos $-C_2H_4O$ y $-C_3H_6O$, es preferiblemente del 20 % o menos del 20 % y en particular preferiblemente del 10 % o menos del 10 %.

En una realización adicional de la invención, Y en la fórmula (V) representa el grupo $-CH(OH)-R_b$, donde R_b es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 8 a 22 átomos de carbono. En esta realización preferida de la invención, la cantidad molar de los grupos $-C_3H_6O$, en función de la cantidad total de grupos $-C_2H_4O$ y $-C_3H_6O$, es preferiblemente del 20 % o menos del 20 % y en particular preferiblemente del 10 % o menos del 10 %.

En una realización particularmente preferida de la invención, el o los tensioactivos no iónicos del componente Z5) de la composición detergente en función de la invención contienen un promedio molar de 8 grupos $-C_2H_4O$ y 4 grupos $-C_3H_6O$ y R_a representa un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 12 a 15 átomos de carbono o un grupo alquenoil insaturado lineal o ramificado que tiene uno o más enlaces dobles y de 12 a 15 átomos de carbono. En estos tensioactivos no iónicos del componente Z5) de la composición detergente en función de la invención, Y es preferiblemente H .

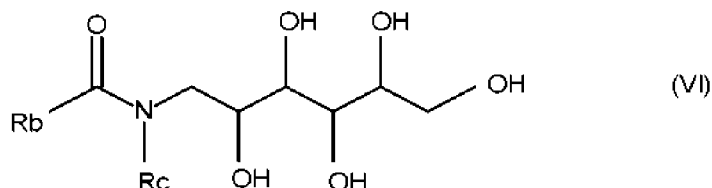
El uno o más tensioactivos no iónicos del componente Z5) de la composición detergente en función de la invención tienen preferiblemente un punto de turbidez de 40 a 60 °C.

La composición detergente en función de la invención contiene uno o más tensioactivos no iónicos del componente

Z5) preferiblemente en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, más preferiblemente en cantidades del 0,2 al 10 % en peso e incluso más preferiblemente en cantidades del 0,2 al 5 % en peso, cada una en función del peso total de la composición detergente en función de la invención.

La variable "x" en uno o más compuestos de la fórmula (V) representa promedios molares, es decir, la composición detergente en función de la invención puede contener varios compuestos de la fórmula (V) con diferentes grados de alcoxilación.

También se da preferencia a las composiciones detergentes en función de la invención, donde los uno o más tensioactivos del componente Z5) se seleccionan de entre el grupo de N-acilglucaminas, que también se conocen como amidas o glucamidas de ácido graso N-1-desoxisorbitilo, de la fórmula (VI),



donde Rb es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 11 a 21 átomos de carbono o un grupo alquenilo insaturado lineal o ramificado que tiene uno o más enlaces dobles y de 11 a 21 átomos de carbono y Rc es hidrógeno o un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferiblemente, en la una o más N-acilglucaminas de la fórmula (VI), Rc es un grupo metilo.

En una o más N-acilglucaminas de la fórmula (VI), Rb es preferiblemente un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 11 a 17 átomos de carbono o un grupo alquenilo insaturado lineal o ramificado con uno o más enlaces dobles y de 11 a 17 átomos de carbono.

Más preferiblemente, en la una o más N-acilglucaminas de la fórmula (VI) Rb es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 15 a 17 átomos de carbono o un grupo alquenilo insaturado lineal o ramificado que tiene uno o más enlaces dobles y de 15 a 17 átomos de carbono.

En una realización preferida de la invención, el 50 % en peso o más, más preferiblemente del 60 al 99 % en peso e incluso más preferiblemente del 70 al 98 % en peso de los grupos Rb en una o más N-acilglucaminas de la fórmula (VI) son grupos alquilo saturados lineales o ramificados con 17 átomos de carbono.

En una realización preferida adicional de la invención, del 0,1 al 50 % en peso, más preferiblemente del 0,5 al 40 % en peso e incluso más preferiblemente del 1,0 al 30 % en peso de los grupos Rb en la una o más N-acilglucaminas de la fórmula (VI) son grupos alquilo saturados lineales o ramificados con 15 átomos de carbono.

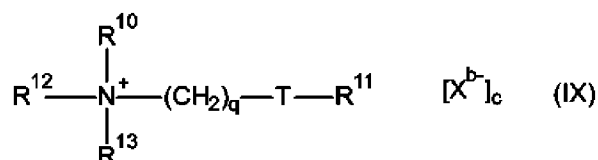
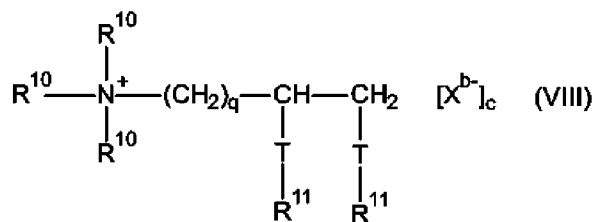
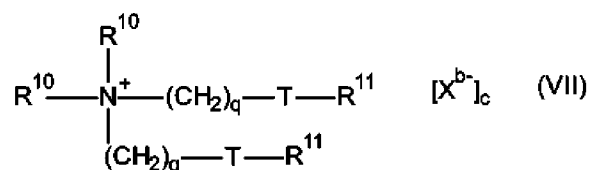
En una realización preferida adicional de la invención, el 50 % en peso o más de los grupos Rb en la o las N-acilglucaminas de la fórmula (VI) son grupos alquenilo insaturados lineales o ramificados que tienen uno o más enlaces dobles.

En una realización particularmente preferida de la invención, el 50 % en peso o más, más preferiblemente el 80 % en peso o más e incluso más preferiblemente el 90 % en peso o más de los grupos Rb en una o más N-acilglucaminas de la fórmula (VI) son grupos alquenilo lineales o ramificados que tienen uno o más enlaces dobles y 17 átomos de carbono. De manera particularmente preferible, en la una o más N-acilglucaminas de la fórmula (VI), Rb es un grupo lineal.

En otra realización preferida de la invención, en la una o más N-acilglucaminas de la fórmula (VI) RbCO deriva de ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico. En una realización más preferida de la invención, en una o más N-acilglucaminas de la fórmula (VI), RbCO se deriva de ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico. En una realización aún más preferida de la invención, en la o las N-acilglucaminas de la fórmula (VI), RbCO se deriva de ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico, y en una realización particularmente preferida de la invención, en la o las N-acilglucaminas de la fórmula (V) RbCO se deriva de ácido oleico.

Las composiciones detergentes en función de la invención comprenden el uno o más tensioactivos del componente Z5), preferiblemente en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, más preferiblemente en cantidades del 0,2 al 10 % en peso, incluso más preferiblemente en cantidades del 0,2 al 5 % en peso, en función del peso total de la composición detergente para lavavajillas a máquina en función de la invención.

Los tensioactivos catiónicos adecuados del componente Z5), que se pueden usar en lugar de o junto con los otros tensioactivos mencionados en esta invención, son, por ejemplo, tensioactivos de las fórmulas (VII), (VIII) y/o (IX),



donde

5 cada grupo R^{10} se selecciona independientemente de entre grupos alquilo saturados lineales o ramificados, preferiblemente lineales, que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos alquenoilo insaturados lineales o ramificados, preferiblemente lineales, que tienen uno o más enlaces dobles y de 2 a 6 átomos de carbono, y grupos hidroxialquilo lineales o ramificados, preferiblemente lineales, que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

cada grupo R^{11} se selecciona independientemente de grupos alquilo saturados lineales o ramificados que tienen de 8 a 28 átomos de carbono, grupos alquenoilo insaturados lineales o ramificados que tienen uno o más enlaces dobles y de 8 a 28 átomos de carbono;

10 R^{12} es igual que R^{10} o $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^{11}$;

R^{13} es igual que R^{10} , R^{11} o $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^{11}$;

T se selecciona de entre $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ o $-\text{CO}-\text{O}-$;

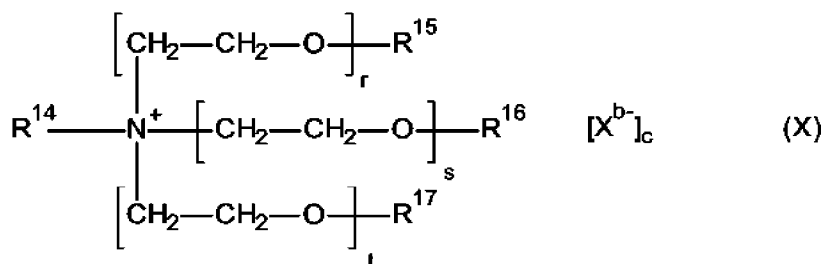
q es un número entero de 0 a 5;

X es un anión inorgánico u orgánico que tiene la carga b^- ;

15 b es un número del 1 al 4; y

c es un número que tiene un valor de $1/b$.

Otros tensioactivos catiónicos adecuados como componente Z5) de la composición detergente según la presente invención son compuestos de la fórmula (X),



donde

R¹⁴ es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado, preferiblemente lineal, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, grupos alquenoilo insaturados lineales o ramificados que tienen uno o más enlaces dobles y de 2 a 18 átomos de carbono, y -CO-R¹⁸;

R¹⁸ es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 7 a 19 átomos de carbono o un grupo alquenoilo insaturado lineal o ramificado que tiene uno o más enlaces dobles y de 7 a 19 átomos de carbono;

r, s y t son iguales o diferentes y son independientemente un número de 0 a 50;

X es un anión inorgánico u orgánico que tiene la carga b-;

b es un número del 1 al 4; y

c es un número que tiene un valor de 1/b;

con la condición de que al menos un grupo de R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ sea -CO-R¹⁸ que forma un resto éster con el átomo de oxígeno de un grupo etoxi;

la suma de r + s + t es un número de 1 a 70; y

si uno o más de r, s y/o t es 0, el grupo correspondiente R¹⁵, R¹⁶ y/o R¹⁷ es un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo alquenoilo insaturado lineal o ramificado que tiene de 2 a 18 átomos de carbono.

Los tensioactivos zwitteriónicos preferibles aplicables como componente Z5) se seleccionan de entre el grupo que consiste en óxidos de amina C₈ a C₁₈, preferiblemente C₁₂ a C₁₈ y sulfo- e hidroxil betaínas, tales como N-alquil-N, N-dimetilamino-1 -propanosulfonato, donde el grupo alquilo puede ser de C₉ a C₁₈, preferiblemente de C₁₀ a C₁₄.

Los tensioactivos aniónicos preferibles aplicables como componente Z5) se seleccionan de etoxisulfatos de alquilo que tienen un grado de etoxilación de más de 3, más preferiblemente de 4 a 10 e incluso más preferiblemente de 6 a 8 y una longitud de cadena de alquilo en el intervalo de C₈ a C₁₆ y preferiblemente de C₁₁ a C₁₅. Además, se descubrió que los carboxilatos de alquilo ramificados son útiles para los objetos de la presente invención cuando la ramificación se produce en el medio y la longitud de cadena total media es de 10 a 18, preferiblemente de 12 a 16 con una longitud de cadena lateral de 2 a 4 átomos de carbono. Un ejemplo de esto es el ácido 2-butiloctanoico. El tensioactivo aniónico suele ser de un tipo que tiene buena solubilidad en presencia de calcio. Además, los alquil (polietoxi) sulfatos (AES), alquilbenceno sulfonatos y sulfatos y sulfonatos de alquilo C₆-C₁₀ de cadena corta se encuentran entre dichos tensioactivos aniónicos. Se reveló que los ácidos grasos de cadena lineal no son efectivos debido a su sensibilidad al calcio.

En realizaciones preferidas, la composición detergente para lavavajillas según la presente invención comprende tensioactivos catiónicos y/o zwitteriónicos en el componente Z5) en cantidades menores que el 6 % en peso, preferiblemente menores que el 4 % en peso, más preferiblemente menores que el 2 % en peso, incluso más preferiblemente menores que el 1 % en peso.

Los polímeros adecuados del componente Z6) incluyen polímeros activos de lavado o limpieza, por ejemplo polímeros abrillantadores y/o polímeros que actúan como ablandadores. En general, la composición detergente para lavavajillas en según la presente invención puede incluir, como polímeros del componente Z6), polímeros no iónicos, catiónicos, aniónicos y/o anfóteros.

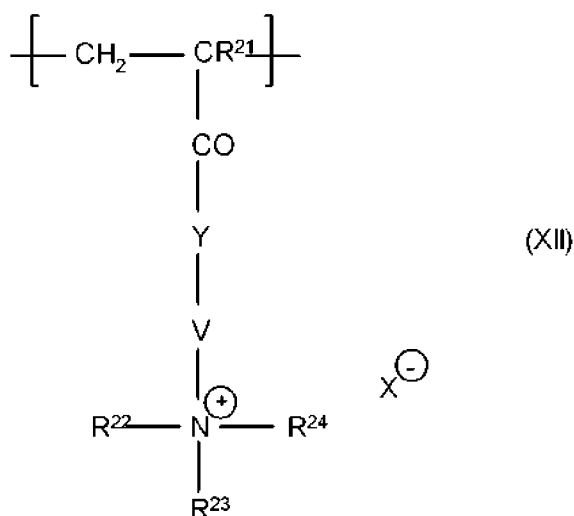
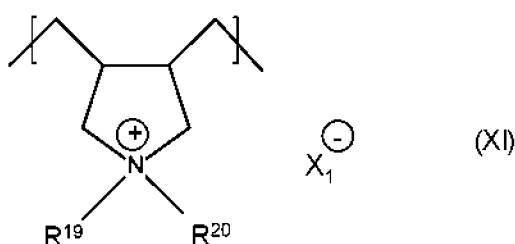
Los polímeros catiónicos en el contexto de la presente invención son polímeros que portan una carga positiva en la molécula de polímero. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante grupos (alquil) amonio u otros grupos cargados positivamente presentes en la cadena polimérica. Los polímeros catiónicos particularmente preferidos provienen de los grupos de derivados de celulosa cuaternizados, polisiloxanos con grupos cuaternarios, derivados de guar

cati3nicos, sales polim3ricas de dimetildialilamonio y sus copol3meros con 3steres y amidas de 3cido acrilico y 3cido metacrilico, copol3meros de vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de dialquilaminoacrilatos y metacrilatos, copol3meros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, alcoholes polivinilicos cuaternizados o pol3meros que tienen los nombres INCI policuaternio 2, policuaternio 17, policuaternio 18 y policuaternio 27.

- 5 Si se usan pol3meros cati3nicos en el componente Z6), son particularmente preferibles copol3meros que comprenden grupos de 3xido de polialquileo y 3tomos de nitr3geno cuaternario.

M3s preferiblemente, los pol3meros cati3nicos del componente Z6) son copol3meros que comprenden del 0,1 al 99,9 % en moles, preferiblemente del 20,0 al 80,0 % en moles, m3s preferiblemente del 22,0 al 77,6 % en moles de una o m3s unidades estructurales cati3nicas (D); y

- 10 del 0,1 al 99,9 % en moles, preferiblemente del 0,4 al 20,0 % en moles, m3s preferiblemente del 0,5 al 4,4 % en moles de una o m3s unidades estructurales macromonom3ricas (E), donde la una o m3s unidades estructurales cati3nicas (D) est3n representadas por las siguientes f3rmulas generales (XI) y/o (XII):



- 15 donde R¹⁹ y R²¹ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de hidr3geno y/o un grupo metilo;

R²⁰, R²², R²³ y R²⁴ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidr3geno, un residuo de hidrocarburo alif3tico que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 4 3tomos de carbono, un residuo de hidrocarburo cicloalif3tico que tiene de 5 a 20, preferiblemente de 5 a 8 3tomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 14 3tomos de carbono y/o polietilenglicol (PEG), y preferiblemente son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidr3geno y/o metilo, y en particular preferiblemente son metilo;

- 20

Y es igual o diferente y se selecciona de 3x3geno, NH y/o NR²²,

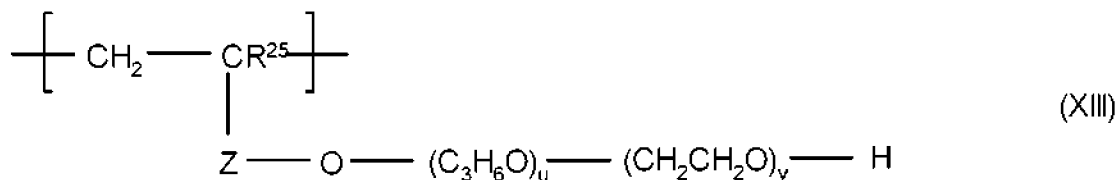
V es igual o diferente y se selecciona de -(CH₂)_x-



- 25 x es igual o diferente y es un n3mero del 1 al 6;

X y X₁ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un átomo de halógeno, alquilsulfato C₁ a C₄ y/o alquilsulfonato C₁ a C₄; y

las una o más unidades estructurales macromonoméricas (E) están representadas por la siguiente fórmula general (XIII):



5 donde

R²⁵ es igual o diferente y es H y/o metilo;

Z es igual o diferente y es C=O y/o O(CH₂)₄, preferiblemente O(CH₂)₄,

u es, en promedio molar, un número de 0 a 7, preferiblemente de 0 a 6; y

v es, en promedio molar, un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150, más preferiblemente de 12 a 150.

10 Los polímeros anfóteros en el contexto de la presente invención tienen, junto con los grupos cargados positivamente, también grupos cargados negativamente o unidades monoméricas en la cadena polimérica. Estos grupos o unidades monoméricas cargadas negativamente se pueden derivar, por ejemplo, de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

15 Los polímeros anfóteros preferibles aplicables en el componente Z6) de la composición detergente de la invención se seleccionan de entre el grupo que consiste en copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/alquilaminoetilmetacrilato /metacrilato de alquilo, y copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados catiónicamente derivatizados y opcionalmente monómeros iónicos o no ionogénicos adicionales. Más preferiblemente, los polímeros anfóteros aplicables se seleccionan de entre el grupo que consiste en copolímeros de cloruro de acrilamidoalquil-trialquilamonio/ácido acrílico y sus sales de metal alcalino o de amonio, copolímeros de cloruro de acrilamidoalquil-trialquilamonio/ácido metacrílico y sus sales de metal alcalino o de amonio, y copolímeros de metacroiletilmetacrina/metacrilato.

25 Si la composición detergente para lavavajillas a máquina en función de la invención contiene polímeros catiónicos y/o anfóteros en el componente Z6), estos polímeros están presentes preferiblemente en cantidades del 0,01 al 10 % en peso, en función del peso total de la composición detergente. En el contexto de la presente invención, se da preferencia a aquellas composiciones detergentes, donde la fracción en peso de los polímeros catiónicos y/o anfóteros es del 0,01 al 8 % en peso, preferiblemente del 0,01 al 4 % en peso, más preferiblemente del 0,01 al 2 % en peso, incluso más preferiblemente del 0,01 al 1 % en peso, en función del peso total de la composición detergente.

30 Otro grupo de polímeros preferiblemente aplicables en el componente Z6) de la composición detergente para lavavajillas de la invención son polialquileniminas alcoxiladas. Las polialquileniminas alcoxiladas tienen una cadena principal de polialquilenimina y cadenas alcoxi. Preferiblemente, la polialquilenimina es polietilenimina. Más preferiblemente, la polialquilenimina alcoxilada no está cuaternizada.

35 Si la composición detergente comprende polialquileniminas alcoxiladas en el componente Z6), la composición comprende preferiblemente del 1 al 10 % en peso, más preferiblemente del 1 al 8 % en peso de polialquileniminas alcoxiladas, en función del peso total de la composición detergente.

40 Preferiblemente, la polialquilenimina alcoxilada utilizada en el componente Z6) comprende del 0,5 al 40 % en peso, más preferiblemente del 1 al 30 % en peso, incluso más preferiblemente del 2 al 20 % en peso de la estructura principal de polialquilenimina y del 60 al 99 % en peso, más preferiblemente del 60 al 95 % en peso, incluso más preferiblemente de 60 a 90 % en peso de las cadenas alcoxi.

45 Preferiblemente, las cadenas alcoxi tienen un promedio de alrededor de 1 a alrededor de 50, más preferiblemente de alrededor de 2 a alrededor de 40, aún más preferiblemente de alrededor de 3 a alrededor de 30, en particular preferiblemente de alrededor de 3 a alrededor de 20, especialmente de alrededor de 4 a alrededor de 15 unidades alcoxi, que son preferiblemente unidades etoxi. En otras polialquileniminas alcoxiladas adecuadas para su uso en el componente Z6), las cadenas alcoxi tienen un promedio de aproximadamente 0 a 30, más preferiblemente de

aproximadamente 1 a aproximadamente 12, incluso más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 y en particular preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 unidades propoxi. Se prefieren especialmente las polietileniminas alcoxiladas donde las cadenas alcoxi comprenden una combinación de cadenas etoxi y propoxi, en particular polietileniminas que comprenden cadenas de 4 a 20 unidades etoxi y de 0 a 6 unidades propoxi.

5 Preferiblemente, la polialquilenimina alcoxilada se obtiene a partir de la alcoxilación donde la polialquilenimina de partida tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 100 a aproximadamente 60.000, preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 40.000, más preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000 g/mol. En una realización preferida, se usa una polietilenimina con un peso molecular promedio en peso de 600 g/mol etoxilada con 20 grupos EO por grupo NH como la polialquilenimina alcoxilada.

10 Otras polialquileniminas adecuadas aplicables en el componente Z6) de la composición detergente de la invención incluyen compuestos que tienen la siguiente estructura general: bis((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-bis((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n), donde n es un número de 20 a 30, y x es un número de 3 a 8, o variantes sulfatadas o sulfonadas de los mismos.

15 El uno o más aditivos adicionales Z7) se seleccionan preferiblemente de entre el grupo que consiste en agentes quelantes, inhibidores de la corrosión del vidrio, agua, disolventes orgánicos, espesantes, inhibidores de la formación de espuma, partículas de color, agentes protectores de la plata, agentes para prevenir el deslustrado de la plata, inhibidores de la corrosión, colorantes, cargas, agentes germicidas, agentes hidrotrópicos, antioxidantes, estabilizantes enzimáticos, perfumes, solubilizantes, vehículos, auxiliares de procesamiento, pigmentos y reguladores del pH.

20 Los inhibidores de la corrosión del vidrio impiden la aparición de turbidez, rayas y arañazos, pero también la iridiscencia de la superficie del vidrio de los vidrios limpiados a máquina. Los inhibidores de la corrosión del vidrio preferidos son, entre otros, sales de magnesio, cobalto y zinc y complejos de magnesio, cobalto y zinc.

25 Las proteínas y/o enzimas, tales como las de Z2), pueden ser particularmente sensibles a daños tales como inactivación, desnaturalización o degradación durante el almacenamiento (por ejemplo, por influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica). En el caso de la recuperación microbiana de las proteínas y/o enzimas, se prefiere particularmente la inhibición de la proteólisis, en particular si los detergentes para lavavajillas en función de la invención también contienen proteasas. Por lo tanto, la composición detergente para lavavajillas en función de la invención puede contener estabilizadores enzimáticos. La provisión de dichos agentes en la composición detergente constituye una realización particularmente preferida de la invención.

30 Preferiblemente, dichas composiciones detergentes contienen de 0,1 al 12 % en peso, más preferiblemente del 0,2 al 10 % en peso, incluso más preferiblemente del 0,5 al 8 % en peso, en función del peso total de la composición detergente, de dichos estabilizadores enzimáticos.

35 El rendimiento de limpieza de la composición detergente en función de la invención se puede mejorar mediante la adición de disolventes orgánicos. Una realización preferida de la presente invención es, por lo tanto, una composición detergente en función de la invención que contiene al menos un disolvente orgánico. Las composiciones detergentes líquidas para lavavajillas en función de la invención contienen disolvente orgánico en cantidades del 0,2 al 15 % en peso, más preferiblemente en cantidades del 0,5 al 12 % en peso e incluso más preferiblemente en cantidades del 1,0 al 10 % en peso, en función del peso total de la composición detergente.

40 Estos disolventes orgánicos son, por ejemplo, monoalcoholes, dioles, trioles, polioles, éteres, ésteres y/o amidas. Se da particular preferencia a los disolventes orgánicos que son disolventes solubles en agua, "solubles en agua" en el sentido de la presente solicitud son disolventes que son completamente miscibles con agua a temperatura ambiente (es decir, sin huecos de miscibilidad). Los disolventes orgánicos del grupo de aminas orgánicas y/o alcanolaminas son efectivos en términos de rendimiento de limpieza y, en particular, con respecto al rendimiento de limpieza de la suciedad blanqueable, especialmente en las manchas de té.

45 Con el fin de lograr la viscosidad deseada de una composición detergente líquida en función de la invención, se pueden añadir espesantes a esta composición. En la composición detergente para lavavajillas en función de la invención, se pueden usar los espesantes comúnmente usados en composiciones detergentes para lavavajillas.

Ventajosamente, las composiciones detergentes líquidas de la invención contienen uno o más espesantes en cantidades preferiblemente del 0,1 al 8 % en peso, más preferiblemente del 0,2 al 6 % en peso e incluso más preferiblemente del 0,4 al 4 % en peso, en función del peso total de la composición detergente líquida según la invención.

50 Los inhibidores de la espuma, las partículas de color, los agentes protectores de la plata, los agentes para prevenir el deslustre de la plata, los inhibidores de la corrosión, los colorantes, las cargas, los agentes germicidas, los agentes hidrotrópicos, los antioxidantes, los estabilizadores enzimáticos, los perfumes, los solubilizantes, los portadores, los auxiliares de procesamiento, los pigmentos y los reguladores del pH se pueden seleccionar de las sustancias correspondientes comúnmente utilizadas en las composiciones detergentes para el lavado de vajillas a máquina.

55 Particular y preferiblemente, la composición detergente para lavavajillas a máquina en función de la invención comprende

Z1) del 0,1 al 15 % en peso del componente Z1),
 Z2) 1×10^{-6} al 5 % en peso del componente Z2),
 Z3) del 2 al 50 % en peso del componente Z3),
 Z4) del 1 al 40 % en peso del componente Z4),
 Z5) del 0 al 15 % en peso del componente Z5),
 Z6) del 0 al 10 % en peso del componente Z6), y
 Z7) del 0 al 70% en peso del componente Z7),
 en función del peso total de la composición detergente.

En una realización preferida adicional de la invención, la composición detergente en función de la invención no contiene mejoradores a base de fosfato, y más preferiblemente las composiciones detergentes en función de la invención no contienen fosfatos, es decir, están libres de fosfato.

La composición detergente para lavavajillas en función de la invención se puede preparar en forma sólida o líquida y como una combinación de formas sólidas y líquidas.

Se da preferencia a las composiciones detergentes en función de la invención, que son sólidas a 20 °C. Los polvos, gránulos, extruidos o compactados, en particular los comprimidos en forma monofásica o multifásica, son particularmente adecuados como formas sólidas. Los comprimidos están formulados para aplicaciones de dosis única. Las composiciones sólidas en función de la invención contienen preferiblemente menos del 20 % en peso de agua, más preferiblemente del 0,1 al 20 % en peso de agua e incluso más preferiblemente del 0,5 al 5 % en peso, en función del peso total de la composición detergente en función de la invención. En otra realización preferida de la invención, la composición detergente para lavavajillas es anhidra.

En una realización particularmente preferida de la invención, la composición detergente sólida para lavavajillas está en forma de una pastilla.

También se da preferencia a las composiciones detergentes para lavavajillas en función de la invención, que comprenden los ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I) y están encerrados en una lámina soluble en agua, preferiblemente una lámina que contiene alcohol polivinílico.

En el contexto de la presente invención, el término "lámina soluble en agua" significa que la lámina comprende un polímero soluble en agua, copolímero o mezclas de los mismos en una fracción en peso de al menos el 90 % en peso, basado en el peso de la lámina. Los polímeros solubles en agua en el contexto de la presente invención son polímeros que son solubles en agua a 25 °C hasta una cantidad de más del 2,5 % en peso, en función de la cantidad de agua.

Los materiales preferibles de la lámina soluble en agua están compuestos al menos parcialmente por una sustancia seleccionada del grupo que consiste en alcoholes polivinílicos, alcoholes polivinílicos acetalizados, polivinilpirrolidonas, gelatina, alcoholes polivinílicos sustituidos con sulfato, carbonato y/o citrato, óxidos de polialquileno tales como óxidos de polietileno, acrilamidas, ésteres de celulosa, éteres de celulosa, amidas de celulosa, celulosa, acetato de polivinilo, ácidos policarboxílicos y sus sales, poliaminoácidos o péptidos, copolímeros de acrilamidas y ácido (met)acrílico, polisacáridos tales como derivados de almidón o guar, y compuestos con los nombres INCI policuaturnio 2, policuaturnio 17, policuaturnio 18 y policuaturnio 27. En una realización particularmente preferida de la invención, el material de la lámina soluble en agua comprende alcohol polivinílico.

En una realización preferida adicional de la invención, el material de la lámina soluble en agua comprende mezclas de diferentes sustancias, tales como copolímeros. Dichas mezclas permiten el ajuste de las propiedades mecánicas de la lámina y el recipiente formado de la misma, y pueden afectar el grado de solubilidad en agua. Preferiblemente, la lámina soluble en agua contiene al menos un alcohol polivinílico y/o al menos un copolímero de alcohol polivinílico.

En una realización preferida adicional de la invención, la composición detergente de la invención es líquida a 20 °C. La formulación líquida, preferiblemente a base de agua y/o disolventes orgánicos, se puede proporcionar en una forma espesada, como un gel. Las cápsulas son particularmente adecuadas para formulaciones líquidas en forma monofásica o multifásica. Preferiblemente, la composición detergente líquida para lavavajillas en función de la invención contiene hasta el 60 % en peso de agua, más preferiblemente del 10 al 60 % en peso de agua, incluso más preferiblemente del 25 al 60 % en peso de agua, en función del peso total de la composición detergente líquida para lavavajillas en función de la invención.

En una realización particularmente preferida de la invención, la composición detergente para lavavajillas en función de la invención se proporciona en forma de un polvo, un gel, un sobre, una cápsula o como un abrillantador líquido.

La composición detergente para lavavajillas en función de la invención es ventajosamente adecuada para limpiar platos en lavavajillas, tratándose los platos sucios en un lavavajillas con una composición alcalina acuosa que contiene la composición detergente en función de la invención, o alternativamente con una composición acuosa a un pH que

varía de 5,5 a 8,5 que comprende la composición detergente de la invención.

Por lo tanto, un aspecto adicional de la invención es un procedimiento de limpieza de platos en un lavavajillas, donde los platos contaminados se tratan en el lavavajillas con una composición acuosa a un pH que varía de 5,5 a 8,5, preferiblemente de 6 a 8, más preferiblemente de 6,5 a 7,5, que comprende una composición detergente en función de la invención.

Otro aspecto adicional de la invención es un procedimiento de limpieza de platos en un lavavajillas, donde los platos contaminados se tratan en el lavavajillas con una composición alcalina acuosa que comprende la composición detergente para lavavajillas en función de la invención.

En este procedimiento de limpieza de platos, el pH de la solución acuosa alcalina es preferiblemente de 8 o superior, más preferiblemente de 9 o superior. En una realización particularmente preferida de la invención, el pH de la solución acuosa alcalina es de 8 a 13. En una realización particularmente más preferida de la invención, el pH de la solución acuosa alcalina es de 9 a 12.

Las realizaciones preferidas descritas anteriormente para la composición detergente para lavavajillas en función de la invención también se aplican correspondientemente al procedimiento en función de la invención para limpiar platos en un lavavajillas y al uso en función de la invención de la composición detergente en función de la invención, o de los ésteres de glicerol etoxilados del componente Z1) contenidos en una composición detergente para lavavajillas, como abrillantadores en lavavajillas, para la mejora de la humectabilidad de platos, la reducción de la formación de manchas y películas en los platos, el compartimento de la máquina y/o el filtro de la máquina durante el lavado de platos mecanizado, y el uso de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) para mejorar las propiedades del abrillantador y/o la capacidad de secado de una composición detergente para lavavajillas.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante los ejemplos y las reivindicaciones. A menos que se indique explícitamente lo contrario en los ejemplos, los porcentajes en los ejemplos deben entenderse como porcentaje en peso (% en peso).

Ejemplos

Ejemplo de síntesis 1

Procedimientos de preparación del catalizador de calcio (C) con ácido carboxílico de la fórmula (III)

a) Una mezcla de 1047,0 g de un ácido carboxílico de la fórmula (III) bajo el nombre comercial "Emulsogen COL 050" comercializado por Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 55,8 g de hidróxido de calcio y 360,6 g de propan-2-ol se agitó a temperatura ambiente durante 5 min con un dispersor por lotes (Ultra Turrax de IKA Werke GmbH & Co KG). Después de esto, se añadieron 44,2 g de ácido sulfúrico concentrado durante dos minutos y la mezcla se agitó de nuevo durante 5 min con el dispersador de lotes, lo que proporcionó un catalizador con un contenido de Ca^{2+} del 2,00 % en peso (en lo sucesivo "(C-1)").

Se pueden obtener resultados similares para proporcionar al catalizador un contenido de Ca^{2+} de aproximadamente el 2,00 % en peso usando ácido metanosulfónico o ácido sulfuroso en lugar de ácido sulfúrico.

b) Una mezcla de 1047,0 g de un ácido carboxílico de la fórmula (III) bajo el nombre comercial "Emulsogen COL 050" comercializado por Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 55,8 g de hidróxido de calcio y 360,6 g de propan-2-ol se agitó a temperatura ambiente durante 5 min con un dispersor por lotes (Ultra Turrax de IKA Werke GmbH & Co KG). Después de esto, se añadieron 42,9 g de ácido metanosulfónico (un 99 % en peso) durante dos minutos y la mezcla se agitó de nuevo durante 5 min con el dispersador de lotes, lo que proporcionó un catalizador con un contenido de Ca^{2+} del 2,00 % en peso ("(C-3)").

c) Una mezcla de 1047,0 g de un ácido carboxílico de la fórmula (III) bajo el nombre comercial "Emulsogen COL 050" comercializado por Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 55,8 g de hidróxido de calcio y 360,6 g de propan-2-ol se agitó a temperatura ambiente durante 5 min con un dispersor por lotes (Ultra Turrax de IKA Werke GmbH & Co KG). Después de esto, se añadieron 603,7 g de ácido sulfuroso (un 6 % en peso) durante dos minutos y la mezcla se agitó de nuevo durante 5 min con el dispersador de lotes. La mezcla de solventes se eliminó al vacío, proporcionando un catalizador con un contenido de Ca^{2+} de aproximadamente el 2 % en peso ("(C-4)").

Emulsogen COL 050 es un producto comercial de ácido carboxílico (B) que comprende, como componente principal, un ácido carboxílico representado por la fórmula (III) donde R^4 es oleilo; R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son hidrógeno; y p es 5.

Ejemplo de síntesis 2

Síntesis de aceite de coco etoxilado (45 EO)

El aceite de coco (1 equivalente molar) y el catalizador (C-1) (un 0,8 % en peso, en función del peso total de la mezcla de aceite de coco y óxido de etileno), se colocaron en un autoclave de vidrio, que, a continuación, se enjuagó con nitrógeno aplicando alternativamente vacío e introduciendo nitrógeno (3 ciclos). La mezcla se secó al vacío por

aspiración a 100 °C durante 1 hora. La presión en el autoclave se restableció a la ambiente con nitrógeno y se calentó a 175 °C. A esta temperatura, el autoclave se presurizó con nitrógeno a una presión de 0,8 bar por encima de la presión atmosférica, después de lo cual tuvo lugar una dosificación controlada por presión de óxido de etileno (45 equivalentes molares) hasta una presión máxima de 4,5 bar por encima de la presión atmosférica.

- 5 La etoxilación se lleva a cabo en un procedimiento semidiscontinuo con dosificación automatizada de óxido de etileno dentro de una ventana de temperatura dada y hasta la presión máxima especificada. La presión se ajusta en función del aumento del volumen de llenado del recipiente. Después de la introducción de la cantidad deseada de óxido de etileno y el cierre de la entrada de óxido de etileno, la reacción continuó hasta que la presión se volvió constante. El contenido del reactor se enfrió a 90 °C y se aplicó vacío en el aspirador durante 30 min para eliminar el óxido de etileno residual. La temperatura se redujo a 80 °C y el producto final se transfirió a recipientes de almacenamiento y se analizó. La escala típica del lote fue de 400 g a 2000 g. La absorción de la cantidad prevista de óxido de etileno se garantiza mediante gravimetría y mediante la determinación del valor de saponificación en función de la norma DIN EN ISO 3681.

Ejemplo comparativo de síntesis (glicerol + 45 EO + ácido graso de coco)

- 15 El glicerol (1 equivalente molar) y una solución acuosa de hidróxido de potasio del 40 % en peso (un 0,4 % en peso, en función del peso total de la mezcla de glicerol y óxido de etileno) se colocaron en un autoclave de vidrio, que, a continuación, se enjuagó con nitrógeno aplicando alternativamente vacío e introduciendo nitrógeno (3 ciclos). La mezcla se secó al vacío por aspiración a 100 °C durante 1 hora. La presión en el autoclave se restableció a la ambiente con nitrógeno y se calentó a 160 °C. A esta temperatura, el autoclave se presurizó con nitrógeno a una presión de 0,8 bar por encima de la presión atmosférica, después de lo cual tuvo lugar una dosificación controlada por presión de óxido de etileno (45 equivalentes molares) hasta una presión máxima de 5 bar por encima de la presión atmosférica en función del procedimiento de alcoxilación estándar.

Después de la introducción de la cantidad deseada de óxido de etileno, el contenido del reactor se enfrió a 90 °C y se aplicó vacío en el aspirador durante 30 min para eliminar el óxido de etileno residual. La temperatura se redujo a 80 °C y el producto se aisló.

- 25 En una etapa de reacción posterior, el etoxilato de glicerol (1 eq.) se esterificó con ácido graso de coco (3 eq.) utilizando un Dean-Stark-Apparatus y el 1,0 % en peso de ácido sulfúrico (calculado sobre la masa de reacción total) como catalizador. La reacción se llevó a cabo a 170 °C durante 8 h, hasta que la cantidad calculada de agua se eliminó por destilación y el índice de acidez residual del producto fue inferior a 10 mg de KOH/g.

- 30 Ejemplo 1: Capacidad de secado e interior limpio del lavavajillas Se investigó la capacidad de secado de la composición detergente para lavavajillas F2 en función de la invención. Como ejemplo comparativo, se probó la capacidad de secado de las formulaciones comparativas F1 y F3.

Condiciones de ensayo:

Lavavajillas a máquina:	Miele G 1222 SC GSL-2
Vajilla de prueba:	10 cucharas de aperitivo 10 tenedores de aperitivo 10 cucharas de té 2 cucharas para servir verduras 12 vasos de beber 10 tazas de porcelana 25 platos de porcelana 3 platos SAN (poli-estireno-co-acrilonitrilo) 3 platos de PP (polipropileno) 6 cuencos de PP
Programa de lavado de vajillas:	P4R0 sin preenjuague, Enjuague principal a 50 °C Enjuague final a 65 °C
Dureza del agua:	21 °dH
Ablandamiento del agua:	Ninguno
Dosis de detergente:	18 g, añadido a la bandeja de pastillas de detergente inmediatamente después de abrir la cámara de dosificación
Contaminación:	50 g de suciedad congelada, añadida inmediatamente después de abrir la cámara de dosificación

Abrillantador: Ninguno
Ciclos de limpieza: 4

Todos los artículos se trataron una vez con agua desmineralizada, Neodisher A 8, ácido cítrico y agua desmineralizada.

Evaluación:

5 La evaluación del material de prueba se inició 30 minutos después de que se completara el ciclo de lavado de platos. Durante este tiempo, la puerta del lavavajillas estaba cerrada. Para cada prueba, se evaluaron los ciclos de lavado de vajilla 2 a 4. La valoración se llevó a cabo en cada caso con una iluminación de 1000 - 1500 lux.

En un orden fijo y con un límite de tiempo establecido, se contó el número de gotas adherentes de agua residual para cada artículo de prueba. Dependiendo del número de gotas contadas, se obtiene la siguiente clasificación de la capacidad de secado para cada artículo de prueba:

10 Clasificación para porcelana, acero inoxidable y vidrio:

- 0 seco, sin gotas de agua
- 1 1 gota de agua
- 2 2 gotas de agua
- 3 3 gotas de agua
- 15 4 4 gotas de agua
- 5 5 5 gotas de agua
- 6 más de 5 gotas de agua

Clasificación para plásticos:

- 0 seco, sin gotas de agua
- 20 1 1 gota de agua
- 2 2 gotas de agua
- 3 3 gotas de agua
- 4 4 gotas de agua
- 5 5 gotas de agua
- 25 6 6 gotas de agua
- 7 7 gotas de agua
- 8 más de 7 gotas de agua.

30 En este esquema de calificación, hay una puntuación de 0 para el mejor rendimiento y una puntuación de 6 para el peor rendimiento para cada plato de prueba. Para cada ciclo de lavado de vajillas 2, 3 y 4, se formó la suma de las puntuaciones de todas las placas de prueba. Para la comparación de las formulaciones F1, F2 y F3, se promedió el grado medio de todas las sumas de los ciclos de lavado de vajillas 2 a 4 en cada caso. Esto conduce a un valor máximo teórico con el peor rendimiento de secado de 630 y un valor mínimo teórico con el mejor rendimiento de secado de 0.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla A.

35 Además, se evaluaron los residuos grasos en las piezas de plástico (filtro, cámara de abrillantador) del lavavajillas (en una escala de 1 a 7, donde 1 representa una gran cantidad de residuos y 7 representa la ausencia de residuos). Estos resultados también se muestran en la tabla A.

Composiciones:

Las composiciones de las formulaciones F1, F2 y F3 se muestran en la siguiente Tabla A.

Ejemplo 2: Rendimiento de ayuda al enjuague de las composiciones detergentes para lavavajillas a máquina

40 Se investigó el rendimiento del abrillantamiento de la formulación F2 en función de la invención. Como ejemplos comparativos, se probó el rendimiento del abrillantamiento de las formulaciones comparativas F1 y F3.

Condiciones de ensayo:

Lavavajillas a máquina:	Miele G 1222 SC GSL
Vajilla de prueba:	6 vasos para beber (mayor calidad)
(8 grupos de materiales)	6 vasos para beber (menor calidad)
	3 cuencos de PP
	3 platos de melamina
	3 platos de mantequilla + 4 cuchillos (acero inoxidable; menor calidad)
	4 cuchillos (acero inoxidable; mayor calidad)
	3 platos de porcelana (mayor calidad)
	3 platos de porcelana (menor calidad)
Programa de lavado de vajillas	programa 4, R = 2 sin preenjuague
	enjuague principal a 50 °C
	enjuague final a 65 °C
Dureza del agua:	21 °dH
Ablandamiento del agua:	Ninguno
Dosis de detergente:	18 g, añadidos a la cámara de dosificación antes de comenzar la prueba
Contaminación:	100 g de suciedad congelada, añadida inmediatamente después de la apertura de la cámara de dosificación
Abrillantador:	Ninguno
Ciclos de limpieza:	4

Toda la vajilla de prueba, excepto los cuencos de PP, se trató una vez con agua desmineralizada, Neodisher A 8, ácido cítrico y nuevamente agua desmineralizada.

5 Evaluación:

La evaluación del material de prueba se inició al menos 60 minutos después de abrir la puerta del lavavajillas después de completar el ciclo de lavado. Para cada prueba, se evaluaron los ciclos de lavado de vajilla 2 a 4. La evaluación se llevó a cabo en función de la siguiente clasificación:

Efectos del abrillantador considerados para la calificación visual:

Manchas	Manchas de diferente tamaño e intensidad
Puntos de contacto	Manchas resultantes de los puntos de contacto entre los platos de prueba y las partes del lavavajillas
Rayas	Rayas del abrillantador
Formación de película	Película continua extendida uniformemente en los platos de prueba
Formación de película estructurada	Película agrietada dispersa
Residuos sólidos	Polvo sólido o residuos cristalinos
	Gotas grasas o formación de película grasa
Residuos grasos Iridiscencia	Brillante, iridiscente

10 Calificaciones visuales:

10	Perfecto
9	Perfecto a apenas visible
8	Apenas visible
7	Apenas visible a visible

5	6	Visible
	5	Visible a molesto
	4	Molesto
	3	Molesto a inaceptable
	2	Inaceptable
	1	Absolutamente inaceptable

La combinación de los ocho efectos de abrillantador enumerados anteriormente conduce a una calificación de 1 a 10 en función de las marcas de calificación visuales anteriores, donde una calificación de 1 representa el peor rendimiento y una calificación de 10 representa el mejor rendimiento. Para cada uno de los 8 grupos de materiales de prueba anteriores en cada ciclo de lavado de vajilla, se determinó una calificación promedio, seguida del cálculo de la suma de las calificaciones para todos los grupos de materiales en cada ciclo de lavado de vajilla individual, seguido de la determinación de una calificación promedio para la totalidad de los ciclos de lavado de vajilla de 2 a 4. La calificación media resultante se utilizó como el rendimiento final de abrillantamiento de las formulaciones F1, F2 y F3. Esto conduce a un valor máximo teórico de 80 para el mejor rendimiento y un valor mínimo teórico de 8 para el peor rendimiento.

15 Composiciones:

Las composiciones de la formulación F2 en función de la invención y de F1 y F3 se muestran en la siguiente tabla A. Los resultados también se muestran en la tabla A.

Tabla A: Composiciones, capacidad de secado, residuos grasos y rendimiento del abrillantamiento de las formulaciones F1, F2 y F3

Componente	F1 % en peso ^{*)}	F2 % en peso ^{*)}	F3 % en peso
dihidrato de citrato trisódico	28,5	28,5	28,5
carbonato de sodio	19,5	19,5	19,5
silicato de sodio	2,0	2,0	2,0
MGDA-Na ₃	15,0	15,0	15,0
poli-carboxilato	10,0	10,0	10,0
percarbonato sódico	9,0	9,0	9,0
TAED	2,0	2,0	2,0
HEDP	0,9	0,9	0,9
proteasa	0,9	0,9	0,9
amilasa	0,9	0,9	0,9
etoxilato de alcohol graso modificado	3,5	-	-
Aceite de coco + 45 EO	-	3,5	-
Glicerol + 45 EO + ácido graso de coco			3,5
sulfato de sodio	3,2 ^{**)}	3,2 ^{**)}	3,2 ^{**)}
capacidad de secado	157	148	175
rendimiento del abrillantamiento	56,9	57,3	NS
residuos grasos	4,0	6,1	5,3

20 ^{*)} Los ingredientes se añadieron en función de su contenido de componente activo en % en peso.

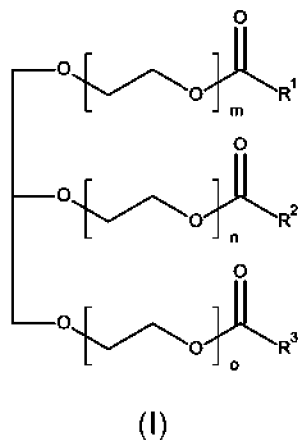
^{**)} Se añade sulfato de sodio como carga para un equilibrio de masa constante de la composición detergente, sin una función y sin influencia en el rendimiento de la composición detergente.

A partir de los resultados en la tabla A anterior, es evidente que el uso de la composición detergente para el lavado a máquina de vajillas F2 conduce a valores beneficiosos de la capacidad de secado y los residuos grasos en el compartimento de la máquina en comparación con las composiciones F1 y F3 y valores beneficiosos adicionales para el rendimiento del abrillantamiento en comparación con F1.

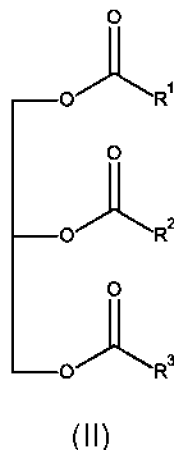
Además, la formulación F2 muestra un excelente rendimiento de limpieza y excelentes propiedades de limpieza del filtro.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavavajillas que comprende Z1) ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I),



preparados a partir de óxido de etileno y uno o más triglicéridos de la fórmula (II)



5

en presencia de un catalizador de calcio (C), caracterizado por que

R^1 , R^2 y R^3 en las fórmulas (I) y (II) son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C_7 - C_{24} saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas;

10 m , n y o en la fórmula (I) son iguales o diferentes y son cada uno independientemente un número entero de 1 a 200, preferiblemente de 1 a 80, más preferiblemente de 2 a 70, con la condición de que el número promedio de la suma de $m + n + o$ sea mayor que 5, preferiblemente de 20 a 70, más preferiblemente de 30 a 60; y

el catalizador de calcio (C) es un catalizador que se puede obtener mediante una reacción que implica

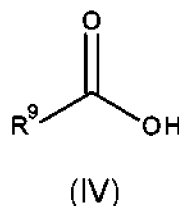
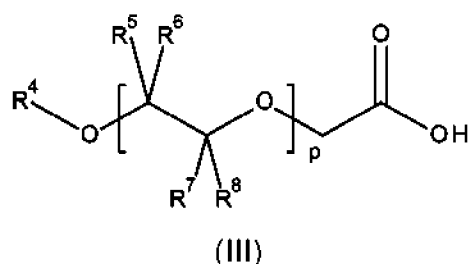
(A) hidróxido de calcio y

(B) un ácido carboxílico que comprende de 3 a 40 átomos de carbono,

15 donde la relación molar de hidróxido de calcio (A) a ácido carboxílico (B) en la preparación del catalizador (C) es de 1:1 a 1:5.

2. La composición detergente según la reivindicación 1, caracterizada por que la reacción para la preparación del catalizador (C), que implica los componentes (A) y (B) implica además el uso de un disolvente alcohólico que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente propan-2-ol, o una mezcla de los mismos con agua.

20 3. La composición detergente según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la reacción para la preparación del catalizador (C) implica un ácido carboxílico (B) que está representado por la fórmula (III) o la fórmula (IV),



donde

R⁴ en la fórmula (III) se selecciona de entre cadenas alquilo C₁-C₃₀ saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, preferiblemente cadenas alquilo C₈ a C₁₈;

5 R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ en la fórmula (III) son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo, preferiblemente hidrógeno;

p en la fórmula (III) es un número entero de 0 a 20, preferiblemente de 1 a 11, más preferiblemente de 2 a 5; y

R⁹ en la fórmula (IV) se selecciona de entre cadenas de alquilo C₅-C₃₀ saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, preferiblemente cadenas de alquilo C₈ a C₁₈.

10 4. La composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la reacción para la preparación del catalizador (C) que implica los componentes (A) y (B) implica además un ácido (AC) que tiene un valor de pK_a de 3 o menos, preferiblemente ácido sulfúrico, y la relación molar de (A):(AC) es de 5:1 a 1:1.

15 5. La composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que para la preparación de los ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I), los componentes volátiles se eliminan antes de que se use el catalizador (C) para la preparación de los ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I).

6. La composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el contenido de iones Ca²⁺ en el catalizador (C) está entre el 0,5 % en peso y el 5 % en peso.

7. La composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el índice de hidroxilo de los ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I) es inferior a 6 mg de KOH/g.

20 8. La composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además de los ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I) comprende uno o más componentes seleccionados de:

Z2) una o más enzimas, preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas y oxidorreductasas;

Z3) uno o más mejoradores;

25 Z4) uno o más agentes blanqueadores;

Z5) uno o más tensioactivos;

Z6) uno o más polímeros;

30 Z7) uno o más aditivos adicionales seleccionados preferiblemente de entre el grupo que consiste en agentes quelantes, inhibidores de la corrosión del vidrio, agua, disolventes orgánicos, espesantes, inhibidores de la formación de espuma, partículas de color, agentes protectores de plata, agentes para prevenir el deslustre de la plata, inhibidores de la corrosión, colorantes, cargas, agentes germicidas, agentes hidrotrópicos, antioxidantes, estabilizadores enzimáticos, perfumes, solubilizantes, vehículos, auxiliares de procesamiento, pigmentos y reguladores del pH.

- 5 9. La composición detergente según la reivindicación 8, donde la composición detergente comprende del 0,1 al 15 % en peso de los ésteres de glicerol etoxilados de la fórmula (I), del 1×10^{-6} al 5 % en peso de al menos un componente enzimático Z2), del 2 al 50 % en peso de al menos un mejorador Z3), del 1 al 40 % en peso de al menos un agente blanqueador Z4), opcionalmente del 0 al 15 % en peso de al menos un tensioactivo Z5), opcionalmente del 0 al 10 % en peso de al menos un polímero Z6) y opcionalmente del 0 al 70 % en peso de al menos un aditivo adicional Z7), en función del peso total de la composición detergente.
- 10 10. La composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que es una composición sólida a 20 °C, y preferiblemente está en forma de una pastilla.
- 10 11. La composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que la composición está envuelta en una lámina soluble en agua, preferiblemente a base de alcohol polivinílico.
12. La composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que es un abrillantador en polvo, gel, sobre, cápsula o líquido.
- 15 13. Un procedimiento para limpiar platos en un lavavajillas, donde los platos contaminados se tratan en el lavavajillas con una composición acuosa alcalina que comprende una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. El procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que el valor de pH de la solución acuosa alcalina es de 8 a 13, preferiblemente de 9 a 12.
- 20 15. Un procedimiento para limpiar platos en un lavavajillas, donde los platos contaminados se tratan en el lavavajillas con una composición acuosa a un pH que varía de 5,5-8,5 que comprende una composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
16. El uso de la composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y contenidos en una composición detergente para el lavado de vajillas a máquina, como un abrillantador durante el lavado de vajillas mecanizado.
- 25 17. El uso de la composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y contenidos en una composición detergente para el lavado de vajillas a máquina, para mejorar la humectabilidad de las vajillas durante el lavado de vajillas mecanizado.
- 30 18. El uso de la composición detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y contenidos en una composición detergente para el lavado de vajillas a máquina, para reducir y/o impedir la formación de manchas y de una película en los platos, el compartimento de la máquina y/o el filtro de la máquina durante el lavado de vajillas mecanizado.
19. El uso de los ésteres de glicerol etoxilados Z1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para mejorar la capacidad de secado de una composición detergente para lavavajillas.