



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 224**

51 Int. Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04764845 .6**
96 Fecha de presentación : **04.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1664257**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Productos que contienen mezcla polimérica especial para lavar platos en máquina.**

30 Prioridad: **15.09.2003 DE 103 42 631**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **Henkel AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Bayerdörfer, Rolf;**
Kessler, Arnd y
Menke, Silke

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Productos que contienen mezcla polimérica especial para lavar platos en máquina.

5 La presente invención se refiere a productos de limpieza y enjuague para el lavado de platos en máquina. La invención se refieren particularmente a productos de limpieza y enjuague para el lavado de platos en máquina así como las formas de presentación y el suministro de los agentes de limpieza y enjuague en un producto, los cuales contienen determinados polímeros. Estos agentes se resumen de aquí en adelante bajo el concepto “productos de limpieza para el lavado de platos en máquina” o “productos para el lavado de platos en máquina”.

10 Hoy en día se establecen con frecuencia unos requisitos más estrictos para los platos lavados en máquina que para los platos lavados manualmente. Así, incluso los platos completamente libres de residuos de alimentos se consideran insatisfactorios si después del lavado contienen manchas blancuzcas que son atribuibles a la dureza del agua o a otras sales minerales y que provienen de gotas de agua secadas sobre el plato por falta de humectante (tensioactivo).

15 Por consiguiente, para obtener platos brillantes inmaculados se usan ahora exitosamente los productos de enjuague. La adición de productos para enjuagar al final del programa de lavado asegura que el agua drene completamente de los platos de modo que las diversas superficies queden brillantes y libres de residuos al final del programa de lavado de platos.

20 La limpieza de platos en máquinas lavaplatos domésticas comprende normalmente un ciclo de pre-enjuague, un ciclo principal de lavado y un ciclo de enjuague final los cuales se interrumpen por ciclos de enjuague intermedios. Con la mayoría de las máquinas, el ciclo de pre-enjuague puede seleccionarse para platos muy sucios, pero se selecciona únicamente por parte del usuario en casos excepcionales, de modo que en la mayoría de las máquinas se lleva a cabo un ciclo principal de lavado, un ciclo de enjuague intermedio con agua limpia y un ciclo de enjuague final. La temperatura del ciclo principal de lavado varía entre 40 y 65°C, de acuerdo con el tipo de máquina y el programa seleccionado. En el ciclo de enjuague final se adicionan desde un tanque dosificador los auxiliares de enjuague que contienen normalmente surfactantes no iónicos como su componente principal. Estos auxiliares de enjuague son líquidos y se describen de manera amplia en el estado de la técnica. Su principal función es prevenir manchas de cal e incrustaciones sobre los platos limpios. Además de agua y de surfactantes no iónicos con baja capacidad de espumar, muchos auxiliares de enjuague contienen hidrotropos, reguladores de pH, tales como ácido cítrico, o polímeros que inhiben las incrustaciones.

35 DE la EP-B1 0 197 434 (Henkel) se conocen agentes líquidos para enjuague que contienen éteres mezclados en calidad de surfactantes no iónicos. En las máquinas lavaplatos se limpia una amplia variedad de materiales (vidrio, metal, plata, plástico, porcelana). Esta variedad de materiales debe ser humedecida completamente en el ciclo de enjuague final. Las formulaciones de agente para enjuague que contienen solo éteres mezclados como su componente surfactante satisfacen inadecuadamente estos requisitos, si es que los satisfacen, de modo que el efecto de enjuague claro o el efecto de secado es insatisfactorio, particularmente sobre superficies plásticas.

40 El tanque de almacenamiento en la máquina lavaplatos debe llenarse con agente de enjuague a intervalos regulares, siendo suficiente un llenado para 10 hasta 50 ciclos de acuerdo con el tipo de máquina. Si el usuario olvida llenar el tanque se daña en particular el vidrio por las manchas de cal y las incrustaciones. Por consiguiente, existen algunas propuestas en el estado de la técnica con vista a incorporar un agente de enjuague a los detergentes lavaplatos. Estas soluciones propuestas se han vinculado con la forma de ofrecer del producto moldeado compacto.

45 Así, la solicitud europea de patente EP-A-0 851 024 (Unilever) describe tabletas de detergente de dos capas, de las cuales la primera capa contiene agente de blanqueamiento peróxido, reforzador de detergente y enzima mientras que la segunda capa contiene un agente acidificante, un medio continuo con un punto de fusión entre 55 y 70°C e inhibidores de incrustación. El medio continuo con un punto de fusión alto debe liberar el(los) ácido(s) y el (los) inhibidor(es) de incrustación con retraso y desarrollar un efecto de enjuague claro. En este documento no se mencionan detergentes lavaplatos en forma de polvo o los sistemas de agente de enjuague que contienen surfactante.

50 El problema a solucionar por la presente invención era suministrar nuevos agentes de enjuague que con respecto a las propiedades tecnológicas produzcan al menos resultados iguales que los agentes de enjuague usuales en el mercado y que además muestran otras ventajas de desempeño. Los nuevos agentes de enjuague deben poder usarse tanto como agentes de enjuague convencionales como en forma de productos de combinación y desarrollar sus propiedades favorables independientemente de su forma de suministro. No menos importante es que los nuevos agentes de enjuague sean capaces de usarse en detergentes convencionales para máquinas lavaplatos; es decir, que tengan ventajas de desempeño como un componente aditivo.

55 Se ha encontrado ahora que el uso de polímeros aniónicos modificados con grupos que contienen P y/o S en detergentes lavaplatos en máquina produce efectos ventajosos. Es de particular importancia si los polímeros se usan en el ciclo de enjuague final.

60 Un objeto de la presente invención es por lo tanto un producto para lavar platos en máquina según la reivindicación 1.

Los productos preferidos para lavar platos en máquina se caracterizan porque el polímero que tiene unidades monoméricas catiónicas es un polímero catiónico.

“Polímeros catiónicos” en el sentido de la presente invención son polímeros que llevan una carga positiva en la molécula polimérica. Esta carga positiva puede lograrse, por ejemplo, mediante grupos de (alquil) amonio u otros grupos cargados positivamente presentes en la cadena polimérica.

Polímeros catiónicos particularmente preferidos provienen de los grupos de derivados de celulosa cuaternizada, de polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, derivados catiónicos de guar, sales poliméricas de dimetil dialil amonio y copolímeros de las mismas con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros de vinil pirrolidona con derivados cuaternizados de aminoacrilato y metacrilato de dialquilo, de los copolímeros de vinilpirrolidona-metimidazolinocloruro, de los alcoholes cuaternarios de polivinilo o de los polímeros conocidos bajo los nombres INCI de Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

Otra posibilidad consiste en que el polímero no solo tenga grupos catiónicos sino también grupos aniónicos. Los polímeros correspondientes provienen de los grupos de polímeros zwitteriónicos o anfóteros.

Por lo tanto, los productos preferidos para lavar platos en máquina se caracterizan porque el polímero que tiene unidades monoméricas catiónicas es un polímero anfótero.

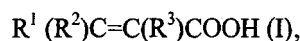
Los polímeros anfóteros aplicables preferiblemente provienen del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquil-aminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/alquilmetacrilato/alquilaminoetilmetacrilato/alquilmetacrilato y de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, de los ácidos carboxílicos insaturados derivatizados y opcionalmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos.

Los polímeros zwitteriónicos aplicables preferiblemente provienen del grupo de los copolímeros de acrilamidoalquiltrialquilamonio cloruro/ácido acrílico así como de sus sales de metal alcalino y de amonio, de los copolímeros de acrilamidoalquiltrialquilamonio cloruro/ácido metacrílico así como de sus sales de metal alcalino y de amonio y de los copolímeros de metacroiletil betaína/metacrilato.

Otros polímeros preferidos son polímeros anfóteros que, además de uno o más monómeros aniónicos, contienen en calidad de monómeros catiónicos metacrilamidoalquil-trialquilamonio cloruro y dimetil(dialil)amonio cloruro. Polímeros anfóteros particularmente preferidos provienen del grupo de los copolímeros de metacrilamidoalquiltrialquil amonio cloruro/dimetil (dialil) amonio cloruro/ácido acrílico, de los copolímeros de metacrilamidoalquiltrialquil amonio cloruro/dimetil (dialil) amonio cloruro/ácido metacrílico y de los copolímeros de metacrilamidoalquiltrialquil amonio cloruro/dimetil (dialil) amonio cloruro/ácido alquil-(met)acrílico y de sus sales de metal alcalino y amonio. En particular se prefieren polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros de metacrilamidopropiltrimetil amonio cloruro/dimetil (dialil)amonio cloruro/ácido acrílico, de los copolímeros de metacrilamidopropiltrimetil amonio cloruro/dimetil(dialil) amonio cloruro/ácido acrílico y de los copolímeros de metacrilamidopropiltrimetil amonio-cloruro/dimetil (dialil) amonio cloruro/ácido alquil(met)acrílico así como sus sales de metal alcalino y amonio.

Los productos de la invención contienen al menos un polímero aniónico según la reivindicación 1 el cual se modifica con grupos que contienen azufre y el valor de pH de una solución al 1% en peso del polímero aniónico es agua destilada a 20°C es menor de 6.

En el contexto de la presente invención los polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico comprenden preferiblemente como monómeros ácidos carboxílicos de la fórmula I,

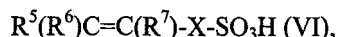


en la cual R^1 hasta R^3 independientemente unos de otros representan -H -CH₃, un residuo de alquilo saturado de cadena recta o ramificado con 2 hasta 12 átomos de carbono, un residuo alquénico mono- o poliinsaturado, de cadena recta o ramificado, con 2 hasta 12 átomos de carbono, residuos de alquilo o alquénico, tal como ya se definieron previamente, sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representan -COOH o -COOR⁴, donde R^4 es un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado, con 1 hasta 12 átomos de carbono.

Entre los ácidos carboxílicos insaturados que pueden describirse mediante la fórmula I se prefieren particularmente el ácido acrílico ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), el ácido metacrílico ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) y/o el ácido maleico ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$).

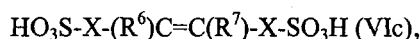
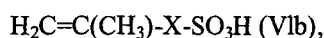
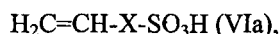
ES 2 308 224 T3

En el caso de los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico se refieren aquellos de la fórmula VI,



en la que R^5 hasta R^7 representan independientemente unos de otros -H -CH₃, un residuo de alquilo saturado de cadena recta o ramificado con 2 hasta 12 átomos de carbono, un residuo alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena recta o ramificado, con 2 hasta 12 átomos de carbono, residuos de alquilo o alqueno, tal como se definió previamente, sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representan -COOH o -COOR⁴, donde R^4 es un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado, con 1 hasta 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador presente de manera opcional que se selecciona de -(CH₂)_n- con n = 0 hasta 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de las fórmulas VIa, VIb y/o VIc,



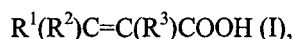
en las que R^6 y R^7 se seleccionan, independientemente uno de otro, de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y X representa un grupo espaciador presente de manera opcional que se selecciona de -(CH₂)_n- con n = 0 hasta 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

Los monómeros preferidos que contienen grupos de ácido sulfónico son ácido 1-acrilamido-1-propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propansulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propansulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibenzolsulfónico, ácido metaliloxibenzolsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propansulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como las sales solubles en agua de los ácidos nombrados.

Otros monómeros iónicos o no ionogénicos que se toman en consideración son particularmente compuestos etilénicamente insaturados. El contenido de los monómeros del grupo iii) en los polímeros usados de acuerdo con la invención es preferiblemente de menos del 20% en peso con respecto al polímero. Los polímeros a usar de manera particularmente preferible se componen solo de monómeros de los grupos i) y ii).

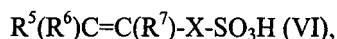
Resumiendo, se prefieren copolímeros de

i) ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula I.



en la que R^1 hasta R^3 representan, independientemente unos de otros, -H -CH₃, un residuo saturado de cadena recta o ramificada con 2 hasta 12 átomos de carbono, un residuo alqueno mono- o poli-insaturado, de cadena recta o ramificado, con 2 hasta 12 átomos de carbono, residuos de alquilo o alqueno, tal como se definieron previamente, sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representan -COOH o -COOR⁴, donde R^4 es un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado con 1 hasta 12 átomos de carbono,

ii) monómeros que contienen ácidos sulfónico de la fórmula VI



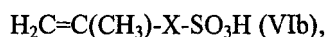
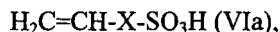
en la que R^5 hasta R^7 representan independientemente unos de otro -H -CH₃, un residuo saturado de cadena recta o ramificado con 2 hasta 12 átomos de carbono, un residuo alqueno mono- o poli-insaturado con 2 hasta 12 átomos de carbono, residuos de alquilo o de alqueno, tal como se definieron previamente, sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representan -COOH o -COOR⁴, donde R^4 es un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado con 1 hasta 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador presente de manera opcional que se selecciona de -(CH₂)_n- con n = 0 hasta 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos.

Copolímeros particularmente preferidos se componen de

i) uno o varios ácidos carboxílicos insaturados del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico

ii) uno o varios monómeros que contiene grupos de ácido sulfónico de las fórmulas VIa, VIb y/o VIc:

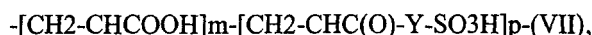


en la que R^6 y R^7 independientemente uno de otro se seleccionan de $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y X representa un grupo espaciador presente opcionalmente el cual se selecciona de $-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ hasta 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ con $k = 1$ hasta 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$

iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos.

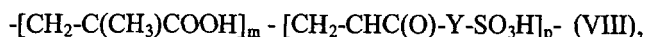
Los copolímeros pueden contener los monómeros de los grupos i) y ii) y opcionalmente iii) en cantidades variables, pudiendo combinarse todos los representantes del grupo i) con todos los representantes del grupo ii) y todos los representantes del grupo iii). Los polímeros particularmente preferidos tienen unidades estructurales determinadas que se describen a continuación.

De esta manera se prefieren por ejemplo composiciones de acuerdo con la invención que se caracterizan porque contienen uno o varios copolímeros que contienen a las unidades estructurales de la fórmula VII



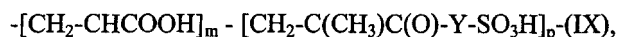
en la cual m y p representan respectivamente un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador que se selecciona de residuos de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aralifáticos, sustituidos o sin sustituir, con 1 hasta 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ hasta 4, representa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, representa $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Estos polímeros se preparan mediante copolimerización de ácido acrílico con un derivado de ácido acrílico que contiene grupos de ácido sulfónico. Si el derivado de ácido acrílico que contiene grupos de ácido sulfónico se copolimeriza con ácido metacrílico se obtiene otro polímero que se usa también preferiblemente en las composiciones de acuerdo con la invención y que se caracteriza porque la composición contiene uno o más copolímeros que contienen unidades estructurales que corresponden a la fórmula (VIII):



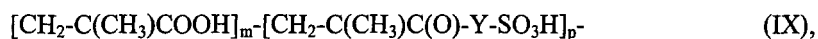
en la que m y p representan respectivamente un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador que se selecciona de residuos de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aralifáticos, sustituidos o no sustituidos, con 1 hasta 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ hasta 4, representa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, representa $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

De manera completamente análoga pueden copolimerizarse también el ácido acrílico y/o ácido metacrílico con derivados de ácido metacrílico que contienen grupos de ácido sulfónico, de manera que las unidades estructurales cambian en la molécula. Así, se prefieren composiciones de acuerdo con la invención que contienen uno o varios copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula IX



en la que m y p representan respectivamente un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador que se selecciona de residuos de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aralifáticos, sustituidos o no sustituidos, con 1 hasta 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ hasta 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, así mismo una forma de realización preferida de la presente invención, exactamente como también composiciones que se prefieren son las que se caracterizan porque contienen uno o varios copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula X

ES 2 308 224 T3



5 en la que m y p representan respectivamente un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador que se selecciona de residuos de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aralifáticos, sustituidos o no sustituidos, con 1 hasta 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciados en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$ con n = 0 hasta 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

10 También puede usarse como un grupo particularmente preferido (i) el ácido maleico en lugar de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o bien en adición a los mismos. De esta manera es posible llegar a las composiciones preferidas de acuerdo con la invención que se caracterizan porque contienen uno o más polímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula X

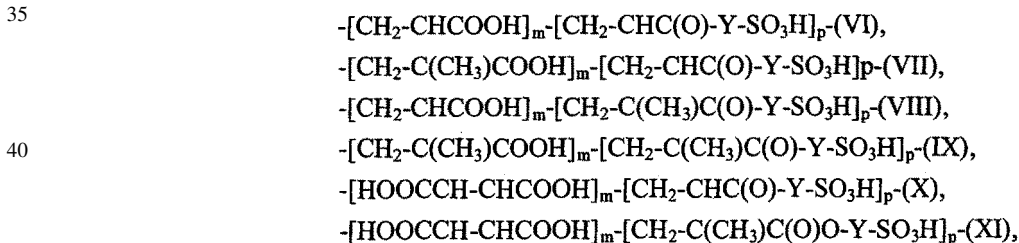


20 en la que m y p representan respectivamente un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador que se selecciona de residuos de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aralifáticos, sustituidos o no sustituidos con 1 hasta 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con n = 0 hasta 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ y a composiciones que se caracterizan porque contienen uno o más copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula XI



30 en la que m y p representan respectivamente un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador que se selecciona de residuos de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aralifáticos, sustituidos o no sustituidos, con 1 hasta 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con n = 0 hasta 4, representa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Resumiendo, se prefieren composiciones de acuerdo con la invención que contienen composiciones de acuerdo con la invención que contienen las unidades estructurales de las fórmulas VI y/o VII y/o VIII y/o IX y/o X y/o XI



45 en las que m y p representan respectivamente un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador que se selecciona de residuos de hidrocarburo alifáticos, aromáticos o aralifáticos, sustituidos o no sustituidos, con 1 hasta 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con n = 0 hasta 4, representa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

50 En los polímeros pueden estar presentes grupos de ácido sulfónico en forma total o parcialmente neutralizada; es decir que el átomo de hidrógeno del ácido del grupo de ácido sulfónico puede intercambiarse por iones metálicos en algunos o todos los grupos de ácido sulfónico, particularmente por iones de sodio. De acuerdo con la invención se prefieren composiciones correspondientes que se caracterizan porque los grupos de ácido sulfónico están presentes en el copolímero en forma total o parcialmente neutralizada.

55 La distribución de monómeros en las composiciones de acuerdo con la invención de los copolímeros utilizados alcanza en los copolímeros que contienen solamente monómeros de los grupos i) y ii) preferiblemente en cada caso 5 hasta 95% en peso de i) o de ii), de manera particularmente preferible 50 hasta 90% en peso de monómero del grupo i) y 10 hasta 50% en peso de monómero del grupo ii), respectivamente con base en el polímero.

60 En el caso de los terpolímeros se prefieren particularmente aquellos que contienen 20 hasta 85% en peso de monómero del grupo i), 10 hasta 60% en peso de monómero del grupo ii) así como 5 hasta 30% en peso de monómero del grupo iii).

65 La masa molar de los sulfo-copolímeros usados en las composiciones de acuerdo con la invención, previamente descritos, puede varias para ajustar las propiedades de los polímeros al propósito deseado del uso. Las composiciones

ES 2 308 224 T3

preferidas se caracterizan porque los copolímeros tienen masas molares de 2000 hasta 200.000 gmol^{-1} , preferiblemente de 4000 hasta 25.000 gmol^{-1} y en particular de 5000 hasta 15.000 gmol^{-1} .

5 Según la invención se prefieren productos lavaplatos en máquina en los cuales el polímero modificado con grupos que contienen azufre tiene al menos parcialmente grupos terminales que contienen azufre.

De acuerdo con la invención se prefieren productos lavaplatos para máquina que contienen polímero(s) modificado(s) con grupos que contienen azufre preferiblemente en cantidades desde 0,1 hasta 20% en peso, particularmente preferible desde 0,2 hasta 10% en peso y en especial desde 0,5 hasta 7,5% en peso, cada caso con respecto a la totalidad del producto.

De acuerdo con la invención se prefieren productos lavaplatos para máquina caracterizados porque el(los) polímero(s) modificados con grupos que contienen azufre tienen masas molares promedio desde 1000 hasta 10.000.000 gmol^{-1} , preferiblemente desde 1500 hasta 1.000.000 gmol^{-1} , particularmente preferible desde 2000 hasta 100.000 gmol^{-1} y especialmente desde 2500 hasta 50.000 gmol^{-1} .

De acuerdo con la invención se prefieren productos lavaplatos para máquina se caracterizan además porque la proporción molar de los monómeros i) hasta ii) alcanza 1:1 hasta 200:1, preferiblemente 1:1 hasta 100:1 y especialmente 1:1 hasta 10:1.

Como ya se ilustró, los terpolímeros son producibles y utilizables a partir de los monómeros nombrados previamente i) hasta iii). Sin embargo se prefiere limitar el contenido de monómeros iii). En este caso se prefieren productos lavaplatos en máquina en los que el contenido de los monómeros iii) en los polímeros es máximo de 20% molar, preferiblemente máximo de 10% molar y especialmente máximo de 5% molar.

De acuerdo con la invención, los productos lavaplatos en máquina contienen adicionalmente 0,01 hasta 5% en peso de uno o más surfactantes no iónicos.

En los productos de la invención se debe limitar el contenido de los surfactantes no iónicos. Otros surfactantes pueden usarse en productos lavaplatos en máquina solo en cantidades inferiores, claramente por debajo de 1% en peso, con respecto al producto. Mediante la aplicación de los polímeros modificados la cantidad de surfactante puede reducirse sin pérdida de desempeño, pudiendo lograrse otras características ventajosas como, por ejemplo, una mejor capacidad de formarse en tabletas en el caso de tabletas de producto de limpieza.

Los productos lavaplatos en máquina que se prefieren según la invención tienen un contenido de surfactantes no iónicos por debajo de 4% en peso y especialmente entre 0,01 y 2% en peso, cada caso con respecto al peso total de los productos lavaplatos para máquina.

Los surfactantes se describen a continuación. Proviene de los grupos de surfactantes aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros, siendo obligatorios los surfactantes no iónicos en el contexto del lavado de platos en máquina y los surfactantes de los otros grupos pueden usarse solo en cantidades inferiores o preferiblemente no usarse del todo.

Como surfactantes aniónicos se usan por ejemplo aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como surfactantes del tipo sulfonato preferidos se consideran preferiblemente alquil bencenosulfonatos de C_{9-13} , olefinasulfonatos, es decir mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos obtenidos, por ejemplo, a partir de monoolefinas de C_{12-18} con enlace doble final o interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y a continuación hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. Otros surfactantes adecuados del tipo sulfonato son los alcanosulfonatos obtenidos a partir de alcanos de C_{12-18} por ejemplo mediante sulfocloración o sulfooxidación e hidrólisis o neutralización subsiguientes. También son adecuados los ésteres de ácidos α -sulfograsos (éster sulfonatos), por ejemplo, los ésteres metilo α -sulfonados de aceite de coco hidrogenado, aceite de palmiche o ácidos grasos de sebo.

Otros surfactantes aniónicos adecuados son ésteres sulfonados de glicerina de ácidos grasos. Por ésteres de glicerina de ácidos grasos se entienden los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen cuando la preparación se lleva a cabo mediante esterificación de una monoglicerina con 1 hasta 3 moles de ácido graso o durante la transesterificación de triglicéridos con 0,3 hasta 2 moles de glicerina. Ésteres sulfonados de glicerina de ácido graso preferidos son en este caso los productos de sulfonación de ácidos grasos saturados con 6 hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo el ácido caproico, el ácido caprílico, el ácido cáprico el ácido mirístico el ácido láurico, el ácido palmítico, el ácido esteárico o el ácido behénico.

Como alqu(en)ilsulfatos se prefieren las sales de metal alcalino, en particular las sales de sodio de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos de C_{12-18} , por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes de C_{10-20} y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios con la misma longitud de cadena. Otros alqu(en)ilsulfatos preferidos de la longitud de cadena nombrada contienen una cadena de alquilo lineal sintética a base de petroquímica y son similares en su conducta de degradación hacia los compuestos correspondientes a base de materias primas oleoquímicas. Se prefieren sulfatos de alquilo de C_{12-16} y alquilsulfatos de C_{12-15} así como alquilsulfatos de C_{14-15} . También son surfactantes aniónicos adecuados los 2,3-alquilsulfatos que pueden obtenerse como productos comerciales de la Shell Oil Company bajo el nombre de DAN®.

ES 2 308 224 T3

También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes de C_{7-21} , de cadena recta o ramificados, etoxilados con 1 hasta 6 moles de óxido de etileno, tal como alcoholes de C_{9-11} ramificados en 2-metilo con 3,5 moles de óxido de etileno (EO) en promedio o alcoholes grasos de C_{12-18} con 1 hasta 4 EO. Debido a su alta capacidad de producir espuma se usan normalmente solo en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo, en cantidades de 1 hasta 5% en peso.

Otros surfactantes adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico, las cuales se denominan también como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferiblemente alcoholes grasos y especialmente alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen residuos de alcoholes grasos de C_{8-18} o mezclas de éstos. Sulfosuccinatos especialmente preferidos contienen un residuo de alcohol graso que se derivan de alcoholes grasos etoxilados los cuales representan surfactantes considerados de por sí no iónicos (véase abajo la descripción). En tal caso de nuevo se prefieren particularmente los sulfosuccinatos cuyos residuos de alcohol se deriven de alcoholes grasos etoxilados con una distribución estrechada de homología. También es posible usar ácidos alqu(en)ilsuccínico con preferiblemente 8 hasta 18 átomos de carbono en la cadena de alqueno, o sus sales.

Otros surfactantes aniónicos tomados en cuenta son los jabones. Son adecuados los jabones de ácidos grasos saturados como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúico y behénico hidrogenados así como especialmente mezclas de jabón derivadas de los ácidos grasos naturales como, por ejemplo, ácidos grasos de coco, palmiche o sebo.

Los surfactantes aniónicos, incluyendo los jabones, pueden estar presentes en la forma de sus sales de sodio, potasio o amonio y como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Los surfactantes aniónicos se encuentran presentes preferiblemente en forma de sus sales de sodio o de potasio, especialmente en forma de las sales de sodio.

Un grupo esencial de las sustancias detergentes (activas en limpieza) son los surfactantes no iónicos. Como surfactantes no iónicos se usan preferiblemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, especialmente primarios preferiblemente con 8 hasta 18 átomos de C y en promedio 1 hasta 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el residuo de alcohol es lineal o preferiblemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener grupos lineales o metilo-ramificados en forma de las mezclas presentes usualmente en los residuos de oxoalcoholes. Especialmente se prefieren alcohóletoxilatos con residuos lineales de alcoholes de procedencia nativa con 12 hasta 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, palma, graso de sebo u oleico y en promedio con 2 hasta 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen por ejemplo alcoholes de C_{12-14} con 3 EO ó 4 EO, alcohol de C_{9-11} con 7 EO, alcoholes de C_{13-15} con 3 EO, 5 EO, 7 EO ó 8 EO, alcoholes de C_{12-18} con 3 EO, 5 EO ó 7 EO y mezclas de éstos, tal como mezclas de alcohol de C_{12-14} con 3 EO y alcohol de C_{12-18} con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados representan valores promedios estadísticos que pueden ser un número entero o fraccionario para un producto especial. Los etoxilados de alcohol preferidos tienen una distribución estrechada de homología (narrow range etoxilates, NRE). Adicional a estos surfactantes no iónicos también pueden usarse alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de éstos son alcoholes grasos de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

Otra clase de surfactantes no iónicos preferidos, que pueden usarse como surfactante no iónico solo o en combinación con otros surfactantes no iónicos, son ésteres alquilo de ácido graso alcoxilados, preferiblemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferiblemente con 1 hasta 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, especialmente ésteres metilo de ácido graso.

Otra clase de surfactantes no iónicos que pueden usarse ventajosamente son los alquilpoliglicósidos (APG). Los alquilpoliglicósidos satisfacen la fórmula general $RO(G)_z$, en la cual R representa un residuo alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado, especialmente metil - ramificado en la posición 2, con 8 hasta 22, preferiblemente 12 hasta 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicosa con 5 ó 6 átomos de C, preferiblemente glucosa. El grado de glicosidación z se encuentra en tal caso entre 1,0 y 4,0, preferiblemente entre 1,0 y 2,0 y especialmente entre 1,1 y 1,4. Preferiblemente se usan alquilpoliglucósidos lineales, es decir alquilpoliglicósidos que están compuestos de un residuo de glucosa y de una cadena de n-alquilo.

También pueden ser adecuados los surfactantes no iónicos del tipo de los aminóxidos como, por ejemplo, N-alquilo de coco-N,N-dimetilaminoóxido y N-alquilo de sebo-N,N-dihidroxietilaminoóxido, y las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos surfactantes no iónicos es preferiblemente no mayor a la de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente no mayor que la mitad de los mismos.

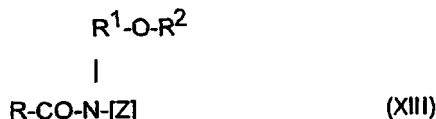
Otros surfactantes adecuados son amidas de ácidos polihidroxi grasos de la fórmula (XII),



ES 2 308 224 T3

en la que RCO representa un residuo acilo alifático con 6 hasta 22 átomos de carbono, R¹ representa hidrógeno, un residuo alquilo o hidroxialquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y [Z] representa un residuo polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 hasta 10 átomos de carbono y 3 hasta 10 grupos grupos hidroxilo. Las amidas de ácido polihidroxi grasos son sustancias conocidas pueden obtenerse usualmente mediante aminación reductiva de un azúcar reductora con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y la subsiguiente acilación con un ácido graso, un éster alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

El grupo de las amidas de ácido polihidroxigraso incluyen también compuestos de la fórmula (XIII),



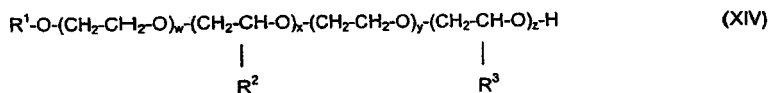
en la que R representa un residuo de alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 hasta 12 átomos de carbono, R¹ representa un residuo de alquilo lineal, ramificado o cíclico o un residuo de arilo con 2 hasta 8 átomos de carbono y R² representa un residuo de alquilo lineal, ramificado o cíclico o un residuo de arilo o un residuo de oxialquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, prefiriéndose residuos de alquilo de C₁₋₄ o fenilo y [Z] representa un residuo de polihidroxialquilo lineal cuyas cadenas de alquilo están sustituidas con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados de este residuo.

[Z] se obtiene preferiblemente mediante aminación reductiva de un azúcar reducido, como por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, mannososa o xilosa. Los compuestos N-alcoxi- o N-ariloxi-substituidos pueden convertirse en las amidas deseadas de ácido polihidroxi graso mediante reacción con ésteres metilo de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador.

En el caso de productos para lavar platos en máquina como surfactantes pueden tomarse en consideración generalmente todos surfactantes. Para este propósito de aplicación se prefieren sin embargo los surfactantes no iónicos previamente descritos y aquí ante todo los surfactantes no iónicos que provocan una débil espuma. Particularmente se prefieren los alcoholes alcoxilados, particularmente los alcoholes etoxilados y/o propoxilados. En este caso por alcoholes alcoxilados el técnico en la materia entiende los productos de reacción de óxido de alqueno, preferiblemente óxido de etileno, con alcoholes, en el contexto de la presente invención preferiblemente los alcoholes de cadena larga (alcoholes de C₁₀ hasta C₁₈, preferiblemente entre C₁₂ y C₁₆, como por ejemplo alcoholes de C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇ y C₁₈). Normalmente se forma una mezcla compleja de productos de adición con diferentes grados de etoxilación a partir de n moles de óxido de etileno y un mol de alcohol, dependiendo de las condiciones de reacción. Otra forma de realización consiste en el uso de mezclas de óxido de alqueno, preferible de la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Si se desea, también puede obtenerse la clase de sustancias de los etoxilados de alcohol "sellados" o "tapados" mediante una eterificación a continuación con grupos alquilo de cadena corta, como preferiblemente el grupo butilo, y dichos alcoholes etoxilados tapados pueden usarse también en el sentido de la invención. Muy particularmente se prefieren en el sentido de la invención los alcoholes grasos altamente etoxilados o sus mezclas con etoxilados de alcoholes grasos tapados con grupos terminales.

Como surfactantes particularmente preferidos se han mostrado en el marco de la presente invención los surfactantes no iónicos que tienen unidades alternantes de óxido de etileno y óxido de alqueno. Entre éstos se prefieren de nuevo los surfactantes con bloques.

EO-AO-EO-AO, en los que están enlazados respectivamente uno hasta diez grupos EO ó AO, antes de que siga un bloque de los otros grupos respectivos. Aquí se prefieren productos para lavar platos en máquina de acuerdo con la invención que contienen como surfactante(s) no iónico(s) surfactantes de la fórmula general XIV:



En la cual R¹ representa un grupo alqueno o alquilo de C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, de cadena larga o ramificado; cada grupo R² o R³ independientemente uno de otro se selecciona de -CH₃; -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂ y los índices w, x, y, z son independientemente unos de otros números enteros desde 1 hasta 6.

Los surfactantes no iónicos preferidos de la fórmula III pueden prepararse mediante métodos conocidos a partir de los alcoholes correspondientes R¹-OH y óxido de etileno o de alqueno. El residuo R¹ en la fórmula I de arriba puede variar según la procedencia del alcohol. Si se utilizan fuentes nativas el residuo R¹ tiene un número impar de átomos de carbono y normalmente no es ramificado, prefiriéndose los residuos lineales a partir de alcoholes de procedencia nativa con 12 hasta 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco- palma, graso de sebo u oleico. A partir de fuentes sintéticas se encuentran disponibles los alcoholes de Guerbet o los residuos metilo-ramificados en la posición 2 o bien lineales y metilo-ramificados en mezcla, tal como usualmente están presentes en residuos de oxo-

alcoholes. Independientemente de la naturaleza de los alcoholes usados para la preparación de los surfactantes no iónicos contenidos en los productos de la invención, según la invención se prefieren los productos para lavar platos en máquina en los que R^1 en la fórmula I representa un residuo de alquilo con 6 hasta 24, preferiblemente 8 hasta 20, particularmente preferible 9 hasta 15 y especialmente 9 hasta 11 átomos de carbono.

Además del óxido de propileno, puede tomarse en consideración al óxido de propileno y especialmente al óxido de butileno como unidad alternante de óxido de alquilenos en los surfactantes no iónicos preferidos. Pero también son adecuados otros óxidos de alquilenos en los que R^2 o R^3 se seleccionan independientemente uno de otros de $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ o $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Los productos preferidos para lavar platos en máquina se caracterizan porque R^2 o R^3 representan un residuo $-\text{CH}_3$, w y x independientemente unos de otros representan valores de 3 ó 4 e y y z independientemente uno de otro representan valores de 1 ó 2.

Resumiendo, para el uso en los productos de la invención se prefieren especialmente surfactantes no iónicos que tienen un residuo de alquilo de C_{9-15} con 1 hasta 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 hasta 4 unidades de óxido de propileno, seguido de 1 hasta 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 hasta 4 unidades de óxido de propileno.

Como surfactantes adicionales preferidos se usan surfactantes no iónicos que generan poca espuma. Con preferencia particular los productos para lavar platos en máquina según la invención contienen un surfactante no iónico que tiene un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Por consiguiente, los productos preferidos se caracterizan porque contienen surfactante(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de 20°C , preferiblemente por encima de 25°C , particularmente preferible entre 25 y 60°C y especialmente entre $26,6$ y $43,3^\circ\text{C}$.

Adicionalmente a los surfactantes no iónicos contenidos en los productos de la invención que tienen puntos de fusión o de ablandamiento en el rango mencionado de temperatura son adecuados por ejemplo los surfactantes no iónicos débilmente espumantes que pueden ser sólidos o de alta viscosidad. Si se usan surfactantes no iónicos de alta viscosidad a temperatura ambiente, se prefiere que éstos tengan una viscosidad por encima de 20 Pas, preferiblemente por encima de 35 Pas y especialmente por encima de 40 Pas. También se prefieren surfactantes no iónicos que poseen una consistencia del tipo cera a temperatura ambiente.

Los surfactantes no iónicos sólidos a temperatura ambiente que se van a usar provienen de los grupos de surfactantes alcoxilados, especialmente de los alcoholes primarios etoxilados y de las mezclas de estos surfactantes con surfactantes contruidos estructuralmente complicado tales como surfactantes de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Tales surfactantes no iónicos de (PO/EO/PO) se distinguen además por un buen control de la espuma.

En una forma preferida de realización de la presente invención el surfactante no iónico con un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente es un surfactante no iónico etoxilado que proviene de la reacción entre un monohidroxialcohol o alquilfenol con 6 hasta 20 átomos de C y preferiblemente al menos 12 moles, particularmente preferible al menos 15 moles, especialmente al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o de alquilfenol.

Un surfactante no iónico a usar de manera particularmente preferible, sólido a temperatura ambiente, se obtiene de un alcohol graso, de cadena recta, que contiene 16 hasta 20 átomos de carbono (alcohol de C_{16-20}), preferiblemente un alcohol de C_{18} y al menos 12 moles, preferiblemente al menos 15 moles y especialmente al menos 20 moles de óxido de etileno. Entre éstos se prefieren particularmente los llamados "narrow range etoxilates" (véase arriba).

Por consiguiente, los productos de la invención particularmente preferidos contienen surfactante(s) etoxilado(s) que se haya(n) obtenido a partir de monohidroxialcoholes de C_{6-20} o alquilfenoles de C_{6-20} o alcoholes grasos de C_{16-20} y más de 12 moles, preferiblemente más de 15 moles y especialmente más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

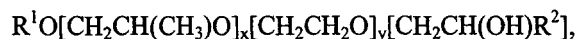
El surfactante no iónico posee preferiblemente de manera adicional unidades de óxido de propileno en la molécula. Tales unidades de PO constituyen preferiblemente hasta un 25% en peso, particularmente preferible hasta un 20% en peso y especialmente hasta un 15% en peso de la masa molar total del surfactante no iónico. Los surfactantes particularmente preferidos son monohidroxialcoholes o alquilfenoles etoxilados que tienen adicionalmente unidades de bloques copoliméricos de polioxietileno-polioxipropileno. La porción de alcohol o de alquilfenol de esas moléculas de surfactante constituyen en este caso preferiblemente más de 30% en peso, particularmente preferible más de 50% en peso y especialmente más de 70% en peso de toda la masa molecular de esos surfactantes. Los productos preferidos para lavar platos en máquina se caracterizan porque contienen surfactantes no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno constituyen en la molécula hasta un 25% en peso, preferiblemente hasta un 20% en peso y especialmente hasta un 15% en peso de toda la masa molecular del surfactante no iónico.

Otros surfactantes no iónicos a usar de manera particularmente preferible con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente contienen 40 hasta 70% de una mezcla de bloques poliméricos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene 75% en peso de un copolímero de bloques invertido de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y 25% en peso de un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

ES 2 308 224 T3

Surfactantes no iónicos que pueden usarse con ventaja particular pueden obtenerse, por ejemplo, bajo el nombre de Poli Tergent® SLF-18 de la empresa Olin Chemicals.

Otro producto lavaplatos preferido de acuerdo con la invención contiene surfactantes no iónicos de la fórmula



en la que R^1 representa un residuo de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 4 hasta 18 átomos de carbono o mezclas del mismo, R^2 es un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 hasta 26 átomos de carbono o mezclas del mismo y representa valores entre 0,5 y 1,5 e y representa un valor de al menos 15.

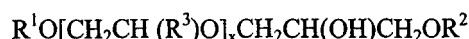
Otros surfactantes no iónicos preferiblemente aplicables son los surfactantes poli(oxialquilados) tapados con grupos terminales y que corresponden a la fórmula



en la que R^1 y R^2 representan residuos de hidrocarburos alifáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, o aromáticos, con 1 hasta 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un residuo de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 5. Si el valor de $x \geq 2$, cada R^3 en la fórmula puede ser diferente. R^1 y R^2 son preferiblemente residuos de hidrocarburos alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, o aromáticos con 6 hasta 22 átomos de carbono, prefiriéndose particularmente los residuos con 8 hasta 18 átomos de C. Para el residuo R^3 particularmente se prefieren H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. los valores para x se encuentran en el intervalo de 1 hasta 20, especialmente desde 6 hasta 15.

Tal como se describió previamente, cada R^3 puede ser diferente en la fórmula de arriba si $x \geq 2$. De esta manera la unidad de óxido de alquileo en los corchetes puede variar. Si x representa, por ejemplo, 3, el residuo R^3 puede seleccionarse para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) o de óxido de propileno ($R^3 = CH_3$) las cuales pueden unirse en cualquier orden, como por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). El valor de 3 para x se ha seleccionado a manera de ejemplo pero puede ser mayor, y la amplitud de la variación aumenta con los valores crecientes de x incluyendo, por ejemplo, un número grande de grupos (EO) combinado con un número pequeño de grupos (PO) o viceversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) tapados con grupos terminales de la fórmula de arriba que se prefieren especialmente tienen valores de $k = 1$ y $j = 1$, de modo que la fórmula de arriba puede simplificarse a

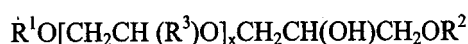


En esta fórmula, R^1 , R^2 y R^3 son como ya se había definido arriba y x representa números de 1 hasta 30, preferiblemente de 1 hasta 20 y especialmente de 6 hasta 18. Particularmente se prefieren surfactantes en los que los residuos R^1 y R^2 tienen 9 hasta 14 átomos de C, R^3 representa H y x asume valores de 6 hasta 15.

Si se resumen las últimas declaraciones, se prefieren productos para lavar platos según la invención que contienen surfactantes no iónicos poli(oxialquilados), tapados con grupos terminales, de la fórmula



en la que R^1 y R^2 representan residuos de hidrocarburos alifáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, o aromáticos con 1 hasta 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un residuo de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 5, y se prefieren particularmente surfactantes del tipo



en los que x representa números de 1 hasta 30, preferiblemente de 1 hasta 20 y especialmente de 6 hasta 18.

En combinación con los surfactantes nombrados también pueden usarse surfactantes aniónicos, catiónicos y/o anfóteros, teniendo éstos solo una importancia inferior en los productos para lavar platos en máquina debido a su comportamiento con respecto a la espuma y en la mayoría de los casos se usan solo en cantidades por debajo de 10% en peso, casi siempre por debajo de 5% en peso, por ejemplo de 0,01 hasta 2,5% en peso, cada caso con respecto

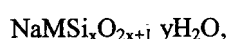
al producto. Los productos según la invención pueden de esta manera contener surfactantes aniónicos, catiónicos y/o anfóteros en calidad de componente surfactante.

Los productos para lavar platos en máquina preferidos según la invención contienen además de los ingredientes nombrados previamente uno o más sustancias del grupo de los materiales que dan estructura (reforzadores de detergente), co-reforzadores de detergente, blanqueadores, activadores de blanqueamiento, enzimas, colorantes, fragancias, agentes anti-corrosión, polímeros o algún otro componente usual en los productos para limpieza y lavado. Estos ingredientes se describen a continuación.

Reforzadores de detergente

Según la presente invención cualquiera de los materiales estructurales (reforzadores de detergente) usados en los productos de lavado y limpieza (detergentes), más particularmente silicatos, carbonatos, co-reforzadores orgánicos de detergentes e incluso fosfatos, pueden incorporarse a los detergentes.

Silicatos de sodio laminados cristalinos adecuados tienen la fórmula general



en la cual M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 hasta 4 e y es un número de 0 hasta 20 y los valores preferidos para x son 2, 3 ó 4. Los silicatos laminados cristalinos preferidos de la fórmula indicada son aquellos en los que M representa sodio y x asume los valores 2 ó 3. Especialmente se prefieren tanto b- como también d-disilicatos de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

También son aplicables los silicatos de sodio con un módulo (proporción $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$) de 1:2 hasta 1:3,3, preferiblemente de 1:2 hasta 1:2,8 y especialmente de 1:2 hasta 1:2,6, los cuales se disuelven con retraso y exhiben propiedades de lavado secundarias. El retraso en la disolución frente a los silicatos de sodio amorfos convencionales puede haberse generado de diferentes maneras como, por ejemplo, mediante tratamiento de superficie, formación de composiciones/compactación/compresión o mediante resecamiento. En el marco de esta invención se entiende por el término “amorfo” también “amorfo de rayos X”. Esto significa que los silicatos no producen reflejos agudos a los rayos X en los experimentos de refracción de rayos X, típicos para las sustancias cristalinas, sino en el mejor de los casos uno o más máximos de la radiación X difusa que tienen una amplitud de varios grados del ángulo de difracción. Sin embargo, pueden lograrse propiedades de reforzador de detergente particularmente buenas si las partículas de silicato producen máximos de difracción desvaídos o incluso agudos en los experimentos de difracción electrónica. Esto debe interpretarse en el sentido de que los productos tienen regiones del tamaño de 10 hasta algunos cientos de nm y se prefieren valores de hasta max. 50 nm y especialmente hasta max. 20 nm. Especialmente se prefieren silicatos amorfos comprimidos/compactados, silicatos amorfos combinados y silicatos amorfos a rayos X, resecados.

Como carbonatos pueden contenerse en los productos las sales metálicas monoalcalinas como también las sales metálicas dialcalinas del ácido carbónico como también los sesquicarbonatos. Los iones metálicos alcalinos preferidos son iones de sodio y/o potasio. En una forma de realización puede ser preferible que el carbonato y/o bicarbonato se incorporen al menos parcialmente por separado o sucesivamente como otro componente. Composiciones de, por ejemplo, carbonato, silicato y opcionalmente otros auxiliares tales como, por ejemplo, surfactantes aniónicos u otros reforzadores de detergentes, más particularmente orgánicos, pueden estar presentes como componentes separados en las composiciones finales.

Obviamente, también es posible el uso de los fosfatos conocidos generalmente como reforzadores de detergentes, siempre que un uso de tal tipo no deba evitarse por razones ecológicas. Entre la cantidad de los fosfatos disponibles comercialmente los fosfatos de metal alcalino tienen la mayor importancia en la industria de productos para lavado o limpieza prefiriéndose los fosfatos pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o de potasio).

Fosfatos de metal alcalino es la denominación colectiva para las sales de metal alcalino (especialmente sodio y potasio) de los diferentes ácidos fosfóricos en los que se pueden distinguir ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y ácido ortofosfórico H_3PO_4 junto a representantes de alto peso molecular. Los fosfatos combinan diferentes ventajas: actúan como fuentes de alcalinidad, prevenir depósitos de cal sobre las partes de la máquina e incrustaciones de cal en telas y, adicionalmente, contribuyen al desempeño limpiador.

El hidrofosfato de sodio, NaH_2PO_4 , existe como dihidrato (densidad $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión 60°) y como monohidrato (densidad $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Ambas sales son blancas, un polvo muy fácilmente soluble en agua, las cuales al calentar pierden el agua de cristalización y a 200°C se convierten en bifosfato débilmente ácido (disodiohidrodifosfato, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a una temperatura más alta en el trimetafosfato de sodio ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y sal de Maddrell (véase abajo). NaH_2PO_4 reacciona ácidamente; Se forma ajustando el ácido fosfórico con hidróxido de sodio a un pH de 4,5 y aspergiendo la masa. El hidrofosfato de potasio (fosfato de potasio primario o monobásico, bifosfato de potasio, KDP), KH_2PO_4 , es una sal blanca con una densidad de $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, tiene un punto de fusión de 253° [descomposición con formación de polifosfato de potasio (KPO_3)_x] y es fácilmente soluble en agua.

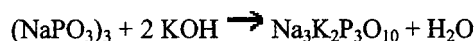
El hidrofosfato disódico (fosfato de sodio secundario), Na_2HPO_4 , es una sal incolora, cristalina, muy fácilmente soluble en agua. Existe anhidra y con 2 moles (densidad $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, pérdida de agua 95°), 7 moles (densidad $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión 48° perdiendo $5 \text{ H}_2\text{O}$) y 12 moles de agua (densidad $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión 35° perdiendo $5 \text{ H}_2\text{O}$), a 100° se vuelve anhidra y se convierte en bifosfato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al calentar fuertemente. El dihidrofosfato disódico se prepara mediante neutralización de ácido fosfórico con solución de soda usando fenolftaleína como indicador. El dihidrofosfato dipotásico (fosfato de potasio secundario o bibásico), K_2HPO_4 , es una sal amorfa, blanca que es muy fácilmente soluble en agua.

El fosfato trispodico, fosfato de sodio terciario, Na_3PO_4 , son cristales incoloros los cuales, como dodecahidrato tienen una densidad de $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ y un punto de fusión de $73-76^\circ\text{C}$ (descomposición), como decahidrato (correspondiente a 19-20% de P_2O_5) un punto de fusión de 100°C y en forma anhidra (correspondiente a 39-40% de P_2O_5) una densidad de $2,536 \text{ gcm}^{-3}$. El fosfato trisódico es fácilmente soluble en agua dando reacción alcalina y se prepara evaporando una solución de exactamente 1 mol de fosfato disódico y 1 mol de NaOH . El fosfato tripotásico (fosfato de potasio terciario o tribásico), K_3PO_4 , es un polvo granulado, blanco, delicuescente con una densidad de $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, tiene un punto de fusión de 1340° y es fácilmente soluble en agua dando una reacción alcalina. Aparece al calentar escoria de Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar del alto precio en la industria de los productos de limpieza se prefieren mucho más los fosfatos de potasio altamente efectivos y fácilmente solubles frente a los compuestos correspondientes de sodio.

El disfosfato tetrasódico (pirofosfato de sodio), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma anhidra (densidad de $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión de 988° , también indicado 880°) y como decahidrato (densidad $1,815-1,836 \text{ gcm}^{-3}$, punto de fusión 94° con pérdida de agua). Las sustancias son incoloras, cristales solubles en agua dando reacción alcalina. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aparece al calentar el fosfato disódico a $>200^\circ$ o haciendo reaccionar ácido fosfórico con soda en proporción estequiométrica y la solución se deshidrata mediante aspersion. El decahidrato forma sales complejas de metales pesados y sales formadores de dureza y, por lo tanto, reduce la dureza del agua. El bifosfato de potasio (pirofosfato de potasio) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma del trihidrato y representa un polvo incoloro, higroscópico con densidad de $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, el cual es soluble en agua, siendo el valor de pH de una solución al 1% a 25°C de 10,4.

Mediante condensación de NaH_2PO_4 o de KH_2PO_4 se forman fosfatos de sodio y potasio altamente moleculares entre los que pueden distinguirse los representantes cíclicos los metafosfatos de sodio o potasio y los tipos con forma de cadena, los polifosfatos de sodio o potasio. Especialmente para estos últimos se encuentran en uso una cantidad de denominaciones: fosfatos fundidos o calcinados, sal de Graham, sal de Kurrol y sal de Maddrell. Todos los fosfatos superiores de sodio y potasio se conocen colectivamente como fosfatos condensados.

El trifosfato pentasódico tecnológicamente importante, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio), es una sal anhidra o con 6 H_2O que se cristaliza, no es higroscópica, es blanca, soluble en agua y corresponde a la fórmula general $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})-\text{O}]_n-\text{Na}$ con $n=3$. En 100 g de agua se disuelven a la temperatura de una habitación alrededor de 17 g, a 60° cerca de 20 g, a 100° alrededor de 32 g de la sal cristalina anhidra; después de calentar por dos horas la solución a 100° se forma mediante hidrólisis aproximadamente 8% de ortofosfato y 15% de difosfato. En la preparación de fosfato pentasódico se hace reaccionar ácido fosfórico con solución de soda o hidróxido de sodio en una proporción estequiométrica y la solución se seca por aspersion. De manera similar a la sal de Graham y el bifosfato de sodio, el trifosfato pentasódico disuelve muchos compuestos metálicos insolubles (incluyendo los jabones de cal, etc.). El trifosfato pentasódico $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio), se comercializa, por ejemplo en forma de una solución al 50% en peso ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$). Los polifosfatos de potasio se usan ampliamente en la industria de productos para lavar y limpiar. También existe tripolifosfatos de sodio potasio, que también pueden usarse de acuerdo con la invención. Se forman, por ejemplo, cuando se hidroliza trimetafosfato de sodio con KOH :



De acuerdo con la invención, pueden usarse exactamente de la misma manera que tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio o mezclas de éstos dos; También pueden usarse mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de sodio potasio o mezclas de tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio potasio o mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio potasio.

En el marco de la presente invención los productos preferidos para lavar platos en máquina no contienen hidróxido de sodio ni de potasio. La ausencia de hidróxido de sodio o potasio como fuente alcalina ha probado ser ventajosa en particular cuando se usan gluconato de cinc, formiato de cinc y acetato de cinc como sales de cinc.

Co-reforzadores de detergente

Como co-reforzadores orgánicos de detergente en los productos de limpieza en el contexto de la presente invención pueden usarse, en particular, policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliactales, dextrinas, otros co-reforzadores orgánicos de detergente (véase abajo) y fosfonatos. Los polímeros también pueden ser parte de la matriz que contiene el componente activo, aunque pueden estar presentes en los detergentes de acuerdo con la invención de forma completamente independiente de esa matriz. Las clases de sustancias mencionadas se describen a continuación.

Las sustancias orgánicas útiles, que proporcionan estructura a los detergentes, se encuentran por ejemplo en forma de las sales de sodio de los ácidos policarboxílicos, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que tienen más de una función ácida. Estos incluyen, por ejemplo, ácido cítrico, ácido adipínico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitriloacético (NTA), siempre que su uso no se ecológicamente inseguro, y mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos, tales como ácido cítrico, ácido adipínico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido tartárico, ácido metilglucindiacético, ácidos de azúcar, y mezclas de los mismos.

También pueden usarse los ácidos en sí. Junto a su efecto como reforzadores de detergentes los ácidos también tienen la propiedad de un componente acidificante y, por lo tanto, sirven también para establecer un valor de pH relativamente bajo y suave en detergentes y limpiadores. Especialmente se deben nombrar en este caso el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutámico, ácido adipínico, el ácido glucónico y mezclas cualesquiera de éstos.

Como reforzadores de detergente son adecuados otros policarboxilatos poliméricos; estos son, por ejemplo las sales de metal alcalino del poliácido acrílico o del poliácido metacrílico, por ejemplo aquellas con una masa molecular relativa de 500 hasta 70000 g/mol.

En el sentido de esta publicación, las masas moleculares indicadas para los policarboxilatos poliméricos son masas moleculares promedio M_w de la forma ácida respectiva que han sido determinadas básicamente por medio de cromatografía de permeación sobre gel (GPC), durante la cual se utilizó un detector UV. La medición se realizó en este caso frente a un estándar externo de poliácido acrílico, el cual debido a su similitud estructural con los polímeros investigados suministra valores reales. Estos datos difieren distintamente de los datos de peso molecular obtenidos por medición frente a ácidos poliestireno sulfónicos como estándar. Las masas moleculares medidas frente a ácidos poliestirenosulfónicos son por lo regular distintamente más altas que las masas molares indicadas en esta publicación.

Polímeros adecuados son especialmente los poliácridatos que tienen preferiblemente una masa molecular de 1000 hasta 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior los representantes preferidos de este grupo son los poliácridatos de cadena corta que tienen pesos moleculares de 1000 hasta 10000 g/mol, y particularmente preferible de 1200 hasta 4000 g/mol.

Particularmente en los productos según la invención se prefieren tanto poliácridatos como también copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico y opcionalmente otros monómeros iónicos y no iónicos. Los copolímeros que contienen grupos de ácido sulfónico se describen en detalle a continuación.

Además, los polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico descritos previamente pueden estar presentes en los detergentes según la invención sin tener que ser obligatoriamente una parte de la matriz que contiene compuesto activo.

Como ya se mencionó arriba, tanto los poliácridatos como los copolímeros arriba descritos de los ácidos carboxílicos insaturados, los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico y opcionalmente otros monómeros iónicos y no iónicos se usan en una forma de realización particularmente preferida de los productos de limpieza según la invención. Los poliácridatos se describen en detalles a continuación. Las combinaciones de los copolímeros arriba descritos que contienen grupos de ácido sulfónico con poliácridatos de bajo peso molecular, por ejemplo con pesos moleculares de 1000 hasta 4000 dalton, son particularmente preferidas. Tales poliácridatos se encuentran comercialmente disponibles bajo los nombres de Sokalan® PA15 o Sokalan® PA25 (BASF).

Además son adecuados los policarboxilatos poliméricos, especialmente aquellos de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maléico. Se han mostrado particularmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con el ácido maléico que contienen 50 hasta 90% en peso de ácido acrílico y 50 hasta 10% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, con respecto a los ácidos libres, es en general de 2000 hasta 100000 g/mol, preferiblemente 20000 hasta 90000 g/mol y especialmente 30000 hasta 80000 g/mol.

Los policarboxilatos (co-)poliméricos pueden usarse ya sea en forma de polvo o en forma de una solución acuosa. El contenido de policarboxilatos (co-)poliméricos en los productos de la invención es preferiblemente de 0,5 hasta 20% en peso, especialmente 3 hasta 10% en peso.

Para el mejoramiento de la solubilidad en agua los polímeros también pueden contener como monómeros ácidos alilo sulfónicos como, por ejemplo, ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilosulfónico.

Especialmente también se prefieren polímeros biodegradables de más de dos unidades monoméricas diferentes, como por ejemplo aquellas que contienen como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico o como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar.

Otros copolímeros preferidos tienen como monómeros preferiblemente acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílicos o acroleína y acetato de vinilo.

ES 2 308 224 T3

Otros reforzadores de detergente preferidos son los ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sales o precursores de los mismos. Se prefieren particularmente los ácidos poliaspárticos o las sales y derivados de los mismos.

5 Otros reforzadores adecuados de detergente son los poliacetales, que pueden obtenerse mediante reacción de dialdehidos con ácidos poliolicarboxílicos, que tienen 5 hasta 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferidos se obtienen de dialdehidos como glicolal, glutaraldehído, tereftaldehído así como sus mezclas y de ácidos poliolicarboxílicos como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

10 Otros reforzadores orgánicos adecuados de detergentes son dextrina, por ejemplo oligómeros o polímeros de carbohidratos que pueden obtenerse mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse mediante métodos usuales, por ejemplo catalíticos con ácido o enzima. Preferiblemente se trata de productos de hidrólisis con masas moleculares promedio en el rango de 400 hasta 500000 g/mol. En tal caso se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el rango de 0,5 hasta 40, especialmente de 2 hasta 30, siendo DE una medida habitual del efecto reductor de un polisacárido en comparación con dextrosa, la cual tiene un DE de 100. Son útiles tanto 15 las maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 como los jarabes de glucosa seca con un DE entre 20 y 37 como también las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con masas moleculares más altas en el rango de 2000 hasta 30000 g/mol.

20 Los derivados oxidados de dextrinas de este tipo son sus productos de reacción con agentes oxidantes que están en capacidad de oxidar al menos una función de alcohol del anillo sacárido hasta la función de ácido carboxílico. Puede ser particularmente ventajoso un producto oxidado en C₆ del anillo sacárido.

25 También los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferiblemente etilendiamindisuccinato, son otros co-reforzadores adecuados de detergente. En tal caso se prefiere usar etilendiamin-N,N'-disuccinato (EDDS) en forma de sus sales de sodio o magnesio. En este contexto también se prefiere usar además glicerindisuccinatos y glicerintrisuccinatos. Las cantidades de uso adecuadas se encuentran en formulaciones que contienen zeolitas y/o silicatos en 3 hasta 15% en peso.

30 Otros co-reforzadores orgánicos útiles de detergente son por ejemplo los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales que también pueden estar presentes opcionalmente en forma de lactona y que pueden contener al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidróxido así como máximo dos grupos ácidos.

35 Otra clase de sustancias con propiedades de co-reforzador de detergente son los fosfonatos. En este caso se trata especialmente de hidroxialcano o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia como co-reforzador de detergente. Se usa preferiblemente como sal de sodio y la sal disódica reacciona neutralmente y la sal tetrasódica reacciona alcalinamente (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se consideran preferiblemente etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se usan preferiblemente en forma de las sales de sodio que reaccionan neutralmente, por ejemplo como la sal hexasódica de EDTMP o como la sal hepta- y octasódica 40 de DTPMP. Como reforzador de detergente se usa en tal caso preferiblemente HEDP de la clase de los fosfonatos. Los aminoalcanofosfonatos poseen además una capacidad pronunciada de enlazar metales pesados. Por consiguiente, puede ser una ventaja, particularmente cuando los productos de limpieza contienen también blanqueador, usar aminoalcano fosfonatos, más particularmente DTPMP o mezclas de los fosfonatos mencionados.

45 Además, todos los compuestos capaces de formar complejos con iones de metales alcalino térreos pueden usarse como co-reforzadores de detergente.

50 Los productos de la invención se caracterizan en el ámbito de la presente solicitud porque contienen sustancias reforzadoras de detergente, preferiblemente del grupo de los silicatos, carbonatos, co-reforzadores orgánicos de detergente y/o fosfatos en cantidades de 0,1 hasta 99,5% en peso, preferiblemente de 1 hasta 95% en peso, particularmente preferible de 5 hasta 90% en peso y especialmente de 10 hasta 80% en peso, cada vez con respecto al producto.

Blanqueadores

55 Los blanqueadores y activadores de blanqueamiento son componentes importantes de los productos de lavado y limpieza y en el ámbito de la presente invención un producto de lavado y limpieza puede contener una o más sustancias de los grupos nombradas. Entre los compuestos que sirven como blanqueadores que producen H₂O₂ en agua el percarbonato de sodio tiene una importancia particular. Otros blanqueadores útiles son, por ejemplo, el perborato tetrahidrato de sodio y el perboratomonohidrato de sodio, el peroxifosfato, citrato perhidrato, así como sales per-ácidos 60 o ácidos que producen H₂O₂, como perbenzoatos, peroxifosfatos, ácido dipirazelaico, per-ácido ftaliminoico o ácido diperdodecandioico.

65 “Percarbonato de sodio” es una denominación usada de manera no específica para carbonato de sodio - peroxohidratos, los cuales no son “percarbonatos” estrictamente hablando (es decir, sales del ácido percarbónico) sino productos de adición para el peróxido de hidrógeno con carbonato de sodio. El material comercial tiene la composición promedio 2 Na₂CO₃·3 H₂O₂ y por consiguiente no es un peroxicarbonato. El percarbonato de sodio forma un polvo blanco, soluble en agua con una densidad de 2,14 gcm⁻³, el cual se descompone fácilmente en carbonato de sodio y oxígeno blanqueador u oxidante.

El carbonato peroxohidrato de sodio se obtuvo por primera vez en 1899 mediante precipitación con etanol de una solución de carbonato de sodio en peróxido de hidrógeno, pero se consideró equivocadamente como peroxicarbonato. Solo en 1909 se reconoció el compuesto como un compuesto de adición del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, el nombre histórico de “percarbonato de sodio” ha sido adoptado en la práctica.

La producción industrial de percarbonato de sodio se realiza preponderantemente mediante precipitación de solución acuosa (método llamado húmedo). De esta manera las soluciones acuosas de carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno se combinan y el percarbonato de sodio se precipita mediante agentes para extracción con sal (principalmente cloruro de sodio), agentes auxiliares de cristalización (por ejemplo, polifosfatos, poliácridatos) y estabilizadores (por ejemplo iones de Mg^{2+}). La sal precipitada que aún contiene 5 hasta 12% en peso de caldo madre se retira luego mediante centrifugación y se seca a 90°C en secadores de lecho fluidizado. El peso específico del producto terminado puede oscilar entre 800 y 1200 g/l según el proceso de producción. En general, el percarbonato se estabiliza mediante recubrimiento adicional. Los procesos y los materiales de recubrimiento se describen ampliamente en la literatura de patentes. Básicamente, todos los tipos de percarbonato usuales en el comercio pueden usarse según la invención, tal como los que se ofrecen, por ejemplo, por las empresas Solvay Interlox, Degussa, Kemira o Akzo.

Los productos de limpieza para el lavado de platos en máquina también pueden contener blanqueadores del grupo de los blanqueadores orgánicos. Los blanqueadores orgánicos típicos que pueden usarse como ingredientes en el ámbito de la presente invención, son los peróxidos de diácilo, por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueadores orgánicos típicos son los ácidos peroxi y como ejemplos se nombran particularmente los alquilo peroxi ácidos y los arilo peroxi ácidos. Representantes preferidos que pueden usarse son (a) los peroxi benzoácidos y sus derivados sustituidos en el anillo, como ácidos alquilperoxibenzoico, pero también ácido peroxi-a-naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) los ácidos peroxi alifáticos o alifáticos sustituidos, como ácido peroxilaurico, ácido peroxiesteárico, ácido e-ftalimidoperoxicaaproico [ácido ftalo iminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaaproico, ácido N-nonenilamidoperoxicaaproico y N-nonenilamidoperoxicaaproatos, y (c) ácidos alifáticos y aralifáticos peroxidicarboxílicos, como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrassílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutan-1,4-dioico, ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminoperoxicaaproico).

Como blanqueador para el lavado de platos en máquina de acuerdo con la presente invención también pueden usarse sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales adecuados que liberan cloro o bromo se consideran por ejemplo N-bromo- y N-cloramidas heterocíclicas, por ejemplo ácido triclorisocianúrico, ácido tribromisocianúrico, ácido dibromisocianúrico y/o ácido diclorisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes como potasio y sodio. Compuestos de hidantoina, como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina también son adecuados.

Los productos ventajosos contienen en el ámbito de la presente invención uno o más blanqueadores, preferiblemente del grupo de los blanqueadores de oxígeno o halógeno, especialmente de los blanqueadores de cloro, prefiriendo particularmente el percarbonato de sodio y/o el perborato de sodio monohidrato, en cantidades de 0,5 hasta 40% en peso, preferiblemente de 1 hasta 30% en peso, particularmente preferible de 2,5 hasta 25% en peso y especialmente de 5 hasta 20% en peso, cada vez con respecto al producto total.

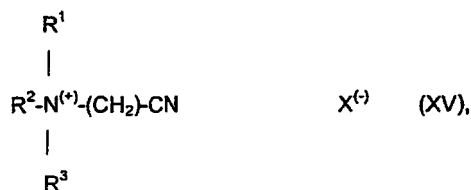
Activadores de blanqueamiento

Para obtener un efecto blanqueador mejorado al limpiar a temperaturas de 60°C y menores, los productos de limpieza en el contexto de la presente invención pueden contener activadores de blanqueamiento. Como activadores de blanqueamiento pueden usarse compuestos que forman en condiciones de perhidrólisis ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferiblemente 1 hasta 10 átomos de C, especialmente 2 hasta 4 átomos de C, y/o ácidos perbenzoicos opcionalmente substituidos. Son adecuadas las sustancias que tienen grupos O- y/o N-acilo del número nombrado de átomos de C y/o grupos benzoilo opcionalmente substituidos. Se prefieren alquilendiaminas múltiplemente acilados, especialmente tetraacetilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidaz, especialmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, especialmente n-nonanoil- o isononanoiloxibenzolsulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, especialmente anhídrido de ácido ftálico, alcoholes multivalentes acilados, especialmente triacetina, etilenglicoldiacetato y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Adicionalmente a los activadores convencionales de blanqueamiento o en su lugar también pueden incorporarse a los productos de limpieza según la presente invención los llamados catalizadores de blanqueamiento. Estas sustancias son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueamiento como por ejemplo complejos salen (aldehído salicílico) o complejos carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También pueden aplicarse complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípode que contiene N así como complejos amina de Co, Fe, Cu y Ru como catalizadores de blanqueamiento.

De acuerdo con la invención se prefieren productos que contienen una o más sustancias del grupo de los activadores de blanqueamiento, especialmente de los grupos de las alquilendiaminas aciladas varias veces, especialmente tetraacetilendiamina (TAED), de las N-acilimidaz, especialmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), de los fenolsulfonatos acilados, especialmente n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS) y n-metil-morfolinio-acetonitril-metilsulfato (MMA), en cantidades de 0,1 hasta 20% en peso, preferiblemente de 0,5 hasta 15% en peso y especialmente de 1 hasta 10% en peso, cada caso con respecto a la totalidad del producto.

Los activadores de blanqueamiento preferidos en el marco de la presente invención incluyen además los “nitril-quats”, nitrilos catiónicos de la fórmula (XV),



en la cual R^1 representa -H, - CH_3 , un residuo de alquilo o de alqueno de C_{2-24} , un residuo de alquilo o alqueno de C_{2-24} substituido con al menos un substituto del grupo Cl, Br, OH, NH_2 , CN, un residuo de alquilo o alqueno con un grupo alquilo de C_{1-24} , o un residuo alquilo o alquilarilo substituido con un grupo alquilo de C_{1-24} y al menos otro substituto en el anillo aromático, R^2 y R^3 independientemente uno de otro se seleccionan de

- $\text{CH}_2\text{-CN}$, - CH_3 , - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ó 6 y X es un anión.

Bajo la fórmula general (XXI) cae una cantidad grande de nitrilos catiónicos que pueden ser aplicables en el marco de la presente invención. Con ventaja particular los cuerpos moldeados de los productos de limpieza y lavado contienen nitrilos catiónicos en los que R^1 representa metilo, etilo, propilo, isopropilo o un residuo n-butilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. R^2 y R^3 se seleccionan preferiblemente de metilo, etilo, propilo, isopropilo e hidroxietilo, también pudiendo ser uno o ambos residuos además de manera ventajosa un residuo de cianometileno.

Por razones de la síntesis más fácil se prefieren compuestos en los que los residuos R^1 hasta R^3 son idénticos, por ejemplo $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3))\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, o $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, representando X^- preferiblemente un anión que se selecciona del grupo de cloruro, bromuro, yoduro, hidrosulfato, metosulfato, p-toluensulfonato (tosilato) o xilenosulfonato.

En el ámbito de la presente invención los productos preferidos para limpieza y lavado se caracterizan porque contienen el nitrilo catiónico de la fórmula (XXI) en cantidades de 0,1 hasta 20% en peso, preferiblemente de 0,25 hasta 15% en peso y especialmente de 0,5 hasta 10% en peso, cada caso con respecto al peso del cuerpo moldeado.

Enzimas

Como enzimas pueden considerarse especialmente aquellas de las clases de las hidrolasas tales como las proteasas, esterasas, lipasas o enzimas que actúan lipolíticamente, amilasas, celulasas u otras glicosilhidrolasas y mezclas de las enzimas nombradas. Todas estas hidrolasas contribuyen a quitar manchas tales como las manchas que contienen proteína, que contienen grasa o que contienen almidones y decoloración en el proceso de lavado. Adicionalmente, las celulasas y otras glicosil hidrolasas pueden contribuir a la retención de color y al incremento de la suavidad de la tela retirando el “pilling” (motas) y las microfibrillas. También pueden usarse oxidoreductasas para blanqueamiento y para inhibir la transferencia de colorantes. Son particularmente adecuadas las enzimas obtenidas de cebas bacteriales u hongos tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* y *Humicola insolens* así como de las sustancias enzimáticas activas obtenidas de sus variantes modificadas genéticamente. Preferiblemente se usan proteasas del tipo subtilisina y especialmente proteasas que se obtienen de *Bacillus lentus*. A este respecto son de particular interés las mezclas de enzimas como, por ejemplo, de proteasa y amilasa o proteasa y lipasa o enzimas lipolíticas o proteasa y celulasa o de celulasa y lipasa o enzimas lipolíticas o de proteasa, amilasa y lipasa o enzimas lipolíticas o proteasa, lipasa o enzimas lipolíticas y celulasa, pero especialmente mezclas que contienen proteasa y/o lipasa o mezclas con enzimas lipolíticas. Ejemplos de tales enzimas lipolíticas son las cutinasas conocidas.

Las peroxidasas u oxidasas han demostrado ser adecuadas en algunos casos. Las amilasas adecuadas incluyen especialmente alfa-amilasas, iso-amilasas, pululanasa y pectinasas. Como celulasas se usan preferiblemente las celobiohidrolasas, endoglucanasas y β -glucosidasas, que también se llaman celobiasas, o mezclas de las mismas. Puesto que los diversos tipos de celulasas se distinguen por su actividad CMCasa y avicelasa, las actividades deseadas pueden establecerse mezclando las celulasas en las proporciones adecuadas.

Las enzimas pueden adsorberse sobre sustancias de soporte o encapsularse en materiales para cápsulas con el fin de protegerse contra la descomposición prematura. Las composiciones preferidas producidas de acuerdo con la invención contienen enzimas, preferiblemente en forma de preparaciones enzimáticas líquidas y/o sólidas, en cantidades desde 0,1 hasta 10% en peso, preferiblemente de 0,5 hasta 8% en peso y especialmente de 1 hasta 5% en peso, cada caso con respecto al producto completo.

Colorantes

Para mejorar su impresión estética, los detergentes de la invención pueden colorarse con colorantes adecuados. Según la invención, los colorantes preferidos, que no son difíciles de elegir por parte del técnico en la materia, tienen alta estabilidad al almacenamiento, no se afectan por los otros ingredientes de las composiciones o por la luz y no tienen ninguna sustantividad pronunciada para las fibras textiles de manera que no las tiñen.

Se usan preferiblemente en los productos de limpieza y lavado según la invención cualesquiera colorantes que pueden destruirse mediante oxidación en el proceso de lavado y mezclas de los mismos con tintes azules adecuados, los llamados agentes azules. Ha demostrado ser ventajoso usar tintes que son solubles en agua o - a temperatura ambiente - en sustancias orgánicas líquidas. Los colorantes adecuados son, por ejemplo, los tintes aniónicos, por ejemplo tintes aniónicos nitroso. Un posible colorante es, por ejemplo, verde naftaleno (Colour Index (CI) parte 1: Acid Green 1 (verde ácido); parte 2: 10020), el cual puede obtenerse comercialmente como Basacid® Grün 970 de la empresa BASF, Ludwigshafen, así como mezclas de estos con colorantes azules adecuados. Como otros colorantes se usan Pigmosol® Blau 6900 (azul) (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (verde) (CI 74260), Basonil® Rot 545 FL (rojo) (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (amarillo) (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nilosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) y/o Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0).

Al seleccionar el colorante se debe observar que el colorante no tenga una afinidad excesiva con las superficies del textil y, en particular, con las fibras sintéticas.

Simultáneamente, otro factor a tener en cuenta en la selección de colorantes adecuados es que los colorantes difieren en su estabilidad frente a la oxidación. En general aplica que los colorantes insolubles en agua son más estables frente a la oxidación que los colorantes solubles en agua. Dependiendo de la solubilidad y por lo tanto también de la sensibilidad frente a la oxidación, varía la concentración del colorante en los productos de limpieza y lavado. En el caso de los colorantes bien solubles en agua, por ejemplo en el del arriba mencionado Basacid® Grün o también el arriba mencionado Sandolan® Blau, se seleccionan típicamente concentraciones de colorante en el rango de algunos 10^{-2} hasta $10^{-3}\%$ en peso. Por contraste, en el caso de los colorantes pigmentos que se prefieren particularmente por su brillo pero son menos fácilmente solubles en agua, por ejemplo el colorante arriba mencionado Pigmosol®, la concentración adecuada del colorante en los productos de limpieza y lavado se encuentra típicamente en algunos 10^{-3} hasta $10^{-4}\%$ en peso.

Fragancias

Como aceites perfumados o fragancias pueden usarse según la invención compuestos odoríferos individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos odoríferos del tipo de los ésteres son, por ejemplo, benzilacetato, fenoxietilisobutirato, p-terc.-butilciclohexilacetato, linalilacetato, dimetilbenzilcarbinilacetato (DMBCA), feniletilacetato, benzilacetato, etilmetilfenilglicinato, alilciclohexilpropionato, estiralilpropionato, benzilsalicilato, ciclohexilsalicilato, floramato, melusato y jasmeciclato. Los éteres incluyen, por ejemplo, benziletiléter y ambroxano, los aldehídos incluyen, por ejemplo, los alcanales lineales con 8 - 18 átomos de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, lilial y bourgeonal, las cetonas incluyen, por ejemplo, las iononas, μ -isometilionona y metil-cedrilcetona, los alcoholes incluyen anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, feniletilalcohol y terpineol, los hidrocarburos incluyen principalmente los terpenos como limoneno y pineno. Se prefiere usar, sin embargo, mezclas de diferentes fragancias que juntas produzcan una nota fragante correspondiente.

Tales aceites perfumados pueden contener también mezclas fragantes naturales como las accesibles de fuentes vegetales como, por ejemplo, aceite de pino, cítrico, de jazmín, de patchouli, de rosas o de ilang-ilang. También seon adecuados el aceite de salvia romana - salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de toronjil, aceite de menta, aceite de hoja de canela, aceite de flor de tilo, aceite de enebrina, aceite de vetiver, aceite de olibano (incienso), aceite de gálbano y aceite de ladano así como aceite de flores de naranjo, aceite de neroli, aceite de cáscara de naranja y aceite de sándalo.

La descripción general de los perfumes utilizables (véase arriba) representó en general las diferentes clases de sustancias fragantes. Para ser perceptible una sustancia fragante debe ser volátil y además de la naturaleza de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto químico, la masa molecular también desempeña un papel importante. De esta manera, las sustancias fragantes más importantes tienen masas moleculares hasta de aproximadamente 200 dalton, mientras que masas moleculares de 300 dalton y más representan más bien una excepción. Debido a la diversa volatilidad de las sustancias fragantes el olor de un perfume o fragancia compuesta de varios diversos perfumes cambia durante el proceso de evaporación, dividiéndose las impresiones de olor en una "nota de cabeza" (top note), "nota de corazón o de la mitad" (middle note o body) así como "nota de base" (end note o dry out). Puesto que la percepción de olor se basa también en gran medida en la intensidad de olor, la nota de cabeza de un perfume o fragancia no consiste solamente de compuestos fácilmente volátiles mientras que la nota final o dry out consiste mucho de los perfumes menos volátiles, es decir de los que se adhieren firmemente. En la composición de perfumes pueden fijarse las sustancias fragantes más volátiles a determinados "fijos" lo cual previene que se evaporen demasiado rápido. La forma de realización arriba descrita de la presente invención, en la que las fragancias o perfumes más volátiles se

aplican a los materiales de soporte, insolubles en agua y de baja densidad, es un método para la fijación de la fragancia. En la siguiente clasificación de los perfumes en “fácilmente volátiles” y “firmemente adheridos” no se dice nada sobre la impresión de olor o sobre si el perfume correspondiente se percibe como su nota de cabeza o su nota de corazón.

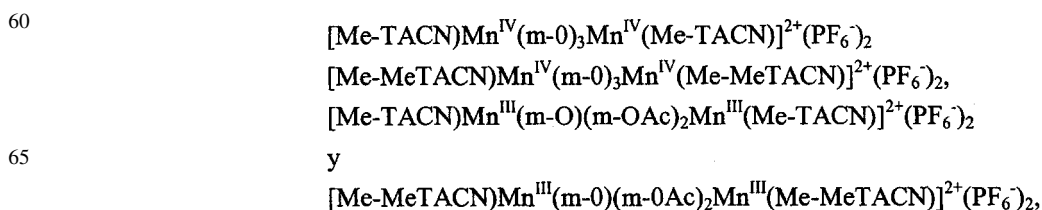
5 Las fragancias que se adhieren firmemente para usar de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, los aceites esenciales tales como el aceite de raíz de angelica, aceite de anís, aceite de flores de arnica, aceite de albahaca, aceite de laurel, aceite de bergamota, aceite de flor de champax, aceite de abeto plateado, aceite de piña de abeto plateado, aceite de alelí, aceite de eucalipto, aceite de hinojo, aceite de agujas de pino, aceite de galbano, aceite de geranio, aceite de hoja e jengibre, aceite de madera de guanaca, aceite de madera india(bálsamo de gurjún), aceite de
10 flor de papel, aceite ho, aceite esencia de jengibre, aceite de iris, aceite de cajeput (árbol melaleuca leucadendra), aceite de cálamo, aceite de manzanilla, aceite de alcanfor, aceite de canaga, aceite de cardamomo, aceite de canela china, aceite de agujas de pino, aceite de bálsamo de copaiba, aceite de cilantro, aceite de menta verde, aceite de comino, aceite de lavanda, aceite de limonaria, aceite de lima, aceite de mandarina, aceite de melisa, aceite de granos de almizcle, aceite de mirra, aceite de clavo, aceite de neroli, aceite de niaouli, aceite de olibano, aceite de naranja, aceite
15 de orégano, aceite de palmarosa, aceite de patschuli, aceite de bálsamo de Perú, aceite de petitgrain, aceite de pimienta, aceite de menta piperita, aceite de pimienta, aceite de pino, aceite de rosas, aceite de romero, aceite de sándalo, aceite de semilla de apio, aceite de lavanda de lanza, anís estrellado, aceite de trementina, aceite de thuja, aceite de tomillo, aceite de verbena, aceite de vetiver, aceite de enebrina, aceite de ajenjo, aceite de gaulteria, aceite de ilang-ilang, aceite de hisopo, aceite de canela, aceite de hojas de canela, aceite de citroneta, aceite cítrico y aceite de ciprés.

20 Aunque también las fragancias de alto punto de ebullición o sólidas de origen natural o sintético pueden usarse en el ámbito de la presente invención en calidad de fragancias o mezclas de perfumes que se adhieren firmemente. Esos compuestos incluyen los compuestos que se nombran a continuación, así como mezclas de éstos: ambrettolid, α -amil cinnamaldehído, anetol, anisaldehído, anisalcohol, anisol, metil antranilato, acetofenona, benzilacetona, benzaldehído,
25 etil benzoato, benzofenona, benzilalcohol, cenzilacetato, benzilbenzoato, benzilformiato, benzilvalerianato, borneol, bornilacetato, α -bromestireno, n-decilaldehído, n-dodecilaldehído, eugenol, eugenol metil éter, eucaliptol, farnesol, fenchona, fenchilacetato, geranilacetato, geranilformiato, heliotropina, metil heptin carboxilato, heptaldehído, hidroquinona-dimetiléter, hidroxicinamil aldehído, hidroxicinamil alcohol, indol, irona, isoeugenol, isoeugenolmetiléter, isosafrol, jasmona, alcanfor, carvacrol, carvona, p-cresolmetiléter, cumarina, p-metoxiacetofenona, metil-n-amilceto-
30 na, éster metilo de ácido metil antranílico, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metilquinolina, metil- β -naftilcetona, metil-n-nonilacetaldehído, metil-n-nonilcetona, muscona, β -naftoletiléter, β -naftolmetiléter, nerol, nitrobenzeno, n-nonilaldehído, nonilalcohol, n-octilaldehído, p-oxi-acetofenona, pentadecanolida, β -feniletalalcohol, fenilacetaldehído-dimetietal, ácido fenilacético, pulegona, safrol, isoamil salicilato, metil salicilato, hexil salicilato, santalol, escatol, terpineol, timeno, timol, g-undecalactona, vanilina, veratrumaldehído, cinnamalaldehído, cinnamalcohol, ácido
35 cinámico, etil cinamato, nezil cinamato.

Las fragancias más volátiles incluyen especialmente a las fragancias con menor temperatura de ebullición de origen natural o sintético que pueden usarse solas o en mezclas. Ejemplos de fragancias más volátiles son alquilisotiocianatos (aceites de alquil mostaza), butandiona, limoneno, linalool, linailacetato y propionato, mentol, mentona, metil-n-heptenona, felandreno, fenilacetaldehído, terpinilacetato, citral, citronelal.

Agentes anticorrosión

Los productos de limpieza para el lavado de platos en máquina pueden contener inhibidores de corrosión para la
45 protección de los objetos a lavar, y particularmente los agentes de protección de plata tienen un significado particular en el campo del lavado de platos en máquina. Son aplicables las sustancias conocidas del estado de la técnica. En general pueden usarse ante todo agentes de protección de plata seleccionados del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de metales de transición. Particularmente se prefiere usar benzotriazol y/o alquilaminotriazol. En las formulaciones
50 de limpiadores se encuentran con frecuencia agentes que contienen cloro activo que pueden evitar distintamente la corrosión de las superficies de plata. En limpiadores libres de cloro se usan particularmente compuestos orgánicos, con actividad redox que contienen oxígeno y nitrógeno, como los fenoles di- y trivalentes, por ejemplo hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol o derivados de estas clases de compuestos. También encuentran aplicación compuestos del tipo de las sales o complejos, tales como sales de los metales Mn, Ti,
55 Zr, Hf, V, Co y Ce. En este caso se prefieren las sales de metal de transición que se seleccionan del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, particularmente preferible de los complejos de cobalto (amina), complejos de cobalto (acetato), complejos de cobalto (carbonilo), de los cloruros de cobalto o de manganeso y del sulfato de manganeso, así como de los complejos de manganeso



ES 2 308 224 T3

donde Me-TACN representa 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano y Me-MeTACN representa 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano. También pueden usarse compuestos de cinc para la prevención de la corrosión en los objetos a lavar.

Un agente preferido para la preparación de una protección contra la corrosión de los objetos de vidrio durante los ciclos de limpieza y lavado de una máquina lavaplatos es el cinc en forma oxidada, es decir compuestos de cinc en los que el cinc está presente en forma catiónica. De manera análoga también se prefieren las sales de magnesio. En tal caso se usan tanto los compuestos de cinc o magnesio solubles como también los poco o nada solubles. Según la invención se prefieren composiciones que contienen uno o más sales de magnesio y/o cinc de al menos un ácido orgánico monomérico o polimérico.

Los ácidos en consideración provienen en tal caso preferiblemente del grupo de los ácidos monocarboxílicos no ramificados saturados o insaturados, de los ácidos monocarboxílicos ramificados saturados o insaturados, de los ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, de los ácidos mono-, di- y tricarboxílicos aromáticos, de los ácidos de azúcar, de los hidroxiácidos, de los oxoácidos, de los aminoácidos y/o de los ácidos carboxílicos poliméricos, de los ácidos grasos ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, mono- o polihidroxilados con al menos 8 átomos de carbono y/o ácidos de resina.

Aunque cualquier sal o sales de magnesio y/o cinc de ácidos orgánicos monoméricos y/o poliméricos pueden contenerse según la invención, se prefieren sin embargo, como ya se describió arriba, las sales de magnesio y/o cinc de ácidos orgánicos monoméricos y/o poliméricos de los grupos de los ácidos monocarboxílicos no ramificados, saturados o insaturados, de los ácidos monocarboxílicos ramificados saturados o insaturados, de los ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, de los ácidos mono-, di- y tricarboxílicos aromáticos, de los ácidos de azúcar, de los hidroxiácidos, de los oxoácidos, de los aminoácidos y/o de los ácidos carboxílicos poliméricos. Dentro de estos grupos se prefieren en el ámbito de la presente invención los ácidos nombrados a continuación:

Del grupo de los ácidos monocarboxílicos no ramificados saturados o insaturados: ácido metanoico (ácido fórmico), ácido etanoico (ácido acético), ácido propanoico (ácido propiónico), ácido pentanoico (ácido valérico), ácido hexanoico (ácido caproico), ácido heptanoico (ácido oenántico), ácido octanoico (ácido caprílico), ácido nonanoico (ácido pelargónico), ácido decanoico (ácido cáprico), ácido undecanoico, ácido dodecanoico (ácido láurico), ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico (ácido palmítico), ácido heptadecanoico (ácido margárico), ácido octadecanoico (ácido esteárico), ácido eicosanoico (ácido aráquico), ácido docosanoico (ácido behénico), ácido tetracosanoico (ácido lignocérico), ácido hexacosanoico (ácido cerótico), ácido triacotanoico (ácido melísico), ácido 9c-hexadecenoico (ácido palmitoleico), ácido 6c-octadecenoico (ácido petrosélico), ácido 6t-octadecenoico (ácido petroselaídico), ácido 9c-octadecenoico (ácido oleico), ácido 9t-octadecenoico (ácido elaídico), ácido 9c,12c-octadecadienoico (ácido linoleico), ácido 9t,12t-octadecadienoico (ácido linolaidico) y ácido 9c,12c,15c-octadecatreinoico (ácido linolénico).

Del grupo de los ácidos monocarboxílicos ramificados saturados o insaturados contiene: ácido 2-metilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 2-propilheptanoico, ácido 2-butiloctanoico, ácido 2-pentilnonanoico, ácido 2-hexildecanoico, ácido 2-heptiliccanoico, ácido 2-octildodecanoico, ácido 2-noniltridecanoico, ácido 2-deciltetradecanoico, ácido 2-undecilpentadecanoico, ácido 2-dodecilhexadecanoico, ácido 2-tridecilheptadecanoico, ácido 2-tetradeciloctadecanoico, ácido 2-pentadecilnonadecanoico, ácido 2-hexadecileicosanoico, ácido 2-heptadecilheneicosanoico.

Del grupo de los ácidos di- o tricarboxílicos no ramificados saturados o insaturados: ácido propandioico (ácido malónico), ácido butandioico (ácido succínico), ácido pentandioico (ácido glutárico), ácido hexandioico (ácido adípico), ácido heptandioico (ácido pimélico), ácido octandioico (ácido subérico), ácido nonandioico (ácido azelaico), ácido decandioico (ácido sebáico), ácido 2c-butendioico (ácido maleico), ácido 2t-butendioico (ácido fumárico), ácido 2-butindicarboxílico (ácido acetilendicarboxílico).

Del grupo de los ácidos aromáticos mono-, di- y tricarboxílicos: ácido benzoico, ácido 2-carboxibenzoico (ácido ftálico), ácido 3-carboxibenzoico (ácido isoftálico), ácido 4-carboxibenzoico (ácido tereftálico), ácido 3,4-dicarboxibenzoico (ácido trimelítico), ácido 3,5-dicarboxibenzoico (ácido trimésico).

Del grupo de los ácidos de azúcar: ácido galactónico, ácido mannónico, ácido fructónico, ácido arabinico, ácido xilónico, ácido ribónico, ácido 2-desoxi-ribónico, ácido alginico.

Del grupo de los hidroxiácidos: ácido hidroxifenilacético (ácido mandélico), ácido 2-hidroxi-3-oxopropionico (ácido láctico), ácido hidroxisuccínico (ácido málico), ácido 2,3-dihidroxi-2-metilbutandioico (ácido tartárico), ácido 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxílico (ácido cítrico), ácido ascórbico, ácido 2-hidroxibenzoico (ácido salicílico), ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico (ácido gálico).

Del grupo de los oxoácidos: ácido 2-oxopropionico (ácido pirúvico), ácido 4-oxopentanoico (ácido levulínico).

Del grupo de los aminoácidos: alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, triptofano, fenilalanina, metionina, glicina, serina, tirosina, treonina, cisteína, asparagina, glutamina, ácido aspártico, ácido glutámico, lisina, arginina, histidina.

Del grupo de los ácidos carboxílicos poliméricos: poliácido acrílico, poliácido metacrílico, copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, copolímeros de alquilacrilamida/ácido metil metacrílico, copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, copolímeros vinilacetato/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato.

El espectro de las sales preferidas de cinc de los ácidos orgánicos, preferiblemente de los ácidos carboxílicos, se extiende desde sales que son poco solubles en agua e insolubles en agua, es decir que tienen una solubilidad por debajo de 100 mg/L, preferiblemente por debajo de 10 mg/L, especialmente ninguna solubilidad, hasta aquellas sales que tienen una solubilidad en agua por encima de 100 mg/L, preferiblemente por encima de 500 mg/L, particularmente preferible por encima de 1 g/L y especialmente por encima de 5 g/L (todas las solubilidades a 20°C temperatura del agua). Al primer grupo de sales de cinc pertenecen por ejemplo el citrato de cinc, el oleato de cinc y el estearato de cinc; al grupo de las sales solubles de cinc pertenecen por ejemplo el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

En otra forma de realización preferida de la presente invención las composiciones según la invención contienen al menos una sal de cinc, aunque no contienen sal de magnesio de un ácido orgánico, y preferiblemente se trata de una sal de cinc de un ácido orgánico carboxílico, particularmente preferible de una sal de cinc del grupo de estearato de cinc, oleato de cinc, gluconato de cinc, acetato de cinc, lactato de cinc y/o citrato de cinc. Además pueden usarse preferiblemente ricinolato de cinc, abietato de cinc y oxalato de cinc.

Documentos indicados en la descripción

Esta lista de documentos indicados por el solicitante se registró exclusivamente para la información del lector y no es parte componente del documento europeo de patente. Se compiló con el mayor esmero; La OEP no asume ninguna responsabilidad por errores u omisiones que se encontraren.

Documentos de patentes indicados en la descripción

- EP 0197434 B1 [0005]
- EP 0851024 A [0007].

REIVINDICACIONES

1. Productos para lavar platos en máquina los cuales comprenden

a) al menos un polímero que tiene unidades monoméricas catiónicas, así como

b) al menos un polímero aniónico que está modificado con grupos que contienen azufre **caracterizados** porque el polímero modificado con grupos que contienen azufre comprende como unidades monoméricas

i) ácidos carboxílicos insaturados

ii) monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico

iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos,

y el valor de pH de una solución al 1% en peso del polímero aniónico en agua destilada a 20°C es de menos de pH 6; y

c) 0,01 hasta 5% en peso de un surfactante no iónico.

2. Productos para lavar platos en máquina según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el polímero que tiene unidades monoméricas catiónicas es un polímero catiónico.

3. Productos para lavar platos en máquina según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el polímero que tiene unidades monoméricas catiónicas es un polímero anfótero.

4. Productos para lavar platos en máquina según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizados** porque el polímero modificado con grupos que contienen azufre tiene al menos parcialmente grupos terminales que contienen azufre.

5. Productos para lavar platos en máquina según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizados** porque contiene el/los polímero(s) modificado(s) con grupos que contienen azufre en cantidades de 0,1 hasta 20% en peso, particularmente preferible de 0,2 hasta 10% en peso y especialmente de 0,5 hasta 7,5% en peso, cada caso con respecto a todo el producto.

6. Productos para lavar platos en máquina según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizados** porque los productos lavaplatos tienen un contenido de surfactantes no iónicos por debajo de 4% en peso y especialmente entre 0,01 y 2% en peso, cada caso con respecto al peso total de los productos lavaplatos.

7. Productos para lavar platos en máquina según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizados** porque el/los polímero(s) modificado(s) con grupos que contienen azufre tienen masas moleculares promedio de 1000 hasta 10.000.000 g mol^{-1} , preferiblemente de 1500 hasta 1.000.000 g mol^{-1} , particularmente preferible de 2000 hasta 100.000 g mol^{-1} y especialmente de 2500 hasta 50.000 g mol^{-1} .

8. Productos para lavar platos en máquina según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizados** porque la proporción molar entre los monómeros i) e ii) es de 1:1 hasta 200:1, preferiblemente 1:1 hasta 100:1 y especialmente 1:1 hasta 10:1.

9. Productos para lavar platos en máquina según una de las reivindicaciones 1 hasta 8 **caracterizados** porque el contenido de los monómeros iii) en los polímeros es e máximo 20% molar, preferiblemente de máximo 10% molar y especialmente de máximo 5% molar.

10. Método para lavar platos en máquina usando un producto lavaplatos según una de las reivindicaciones anteriores.