

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 908 611**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/20** (2006.01)

**C11D 3/33** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2017 PCT/EP2017/066464**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.01.2018 WO18007298**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2017 E 17734730 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.02.2022 EP 3481936**

54 Título: **Detergente lavavajillas que contiene ácido sacárico y ácido aminocarboxílico**

30 Prioridad:

**05.07.2016 DE 102016212248**

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

**03.05.2022**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**Henkelstraße 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**VOCKENROTH, INGA KERSTIN;  
KROPF, CHRISTIAN;  
WEBER, THOMAS y  
WRUBBEL, NOELLE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 908 611 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Detergente lavavajillas que contiene ácido sacárico y ácido aminocarboxílico

- 5 La presente invención se refiere a un detergente lavavajillas a máquina libre de fosfato que muestra una inhibición de los depósitos mejorada sobre los artículos de lavado, al uso de este detergente lavavajillas, así como a un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina usando este detergente lavavajillas.
- 10 Hoy en día, una vajilla lavada a máquina a menudo está sujeta a mayores exigencias que una vajilla lavada a mano. Después de la limpieza a máquina, la vajilla no solo debe estar completamente libre de restos de comida, sino que, por ejemplo, tampoco debe presentar manchas blanquecinas causadas por la dureza del agua u otras sales minerales que derivan de las gotas de agua secas por falta de humectantes.
- 15 Los detergentes lavavajillas a máquina modernos cumplen estas exigencias mediante la integración de ingredientes activos de limpieza, cuidado, ablandamiento del agua y aclarado y son conocidos para los usuarios, por ejemplo, como detergentes lavavajillas "2 en 1" o "3 en 1". Los detergentes lavavajillas a máquina previstos para los usuarios finales particulares contienen coadyuvantes como componente esencial para el éxito de la limpieza y del aclarado. Estos coadyuvantes, por un lado, incrementan la alcalinidad de las aguas de limpieza, emulsificando y saponificando grasas y aceites con una creciente alcalinidad, y por otro lado, reducen la dureza del agua de las aguas de limpieza al complejar los iones de calcio contenidos en las aguas. Los fosfatos de metal alcalino han demostrado ser coadyuvantes particularmente eficaces, que, por este motivo, forman el componente principal de la gran mayoría de los detergentes lavavajillas a máquina disponibles comercialmente.
- 20 Aunque los fosfatos son muy apreciados en términos de su efecto ventajosos como componente de los detergentes lavavajillas a máquina, su uso no está exento de problemas desde el punto de vista de la protección del medio ambiente, ya que una parte sustancial del fosfato llega a las masas de agua a través de las aguas residuales domésticas y desempeña, en particular, un papel cuestionable en la eutrofización de las masas de agua estancadas (lagos, embalses).
- 25 Además del ácido nitrilotriacético, se usan, especialmente, silicatos de aluminio y sodio (zeolitas) como sustitutos o sustitutivos de fosfato en los detergentes textiles. Sin embargo, estas sustancias no son adecuadas para su uso en detergentes lavavajillas a máquina por diversos motivos. Por lo tanto, en la literatura se analiza una serie de sustitutos como alternativas a los fosfatos de metal alcalino en los detergentes lavavajillas a mano, de los que se destacan, en particular, los citratos.
- 30 Se describen detergentes lavavajillas a máquina libres de fosfato, que, además de un citrato, contienen además carbonatos, blanqueadores y enzimas, por ejemplo, en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692 020 B1 (Henkel KGaA).
- 35 Una alternativa adicional a los fosfatos de metal alcalino que se usa como único coadyuvante, pero preferentemente en combinación con citratos, es el ácido metilglicindiacético (MGDA). Los detergentes lavavajillas a máquina que contienen MGDA se describen, por ejemplo, en la patente europea EP 906 407 B1 (Reckitt Benckiser) o en la solicitud de patente europea EP 1 113 070 A2 (Reckitt Benckiser). También en la solicitud de patente alemana DE 10 2007 006 628 A1 se describe un detergente lavavajillas que contiene ácido metilglicindiacético.
- 40 La solicitud de patente internacional WO 2007/141635 A2 describe el uso de al menos una sal de sodio seleccionada de sal tetrasódica de ácido iminodisuccínico (IDS), sal tetrasódica de ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA), glucoheptonato de sodio, gluconato de sodio en productos de limpieza.
- 45 La solicitud de patente internacional WO 2015/104068 A1 describe el uso de una combinación de varios agentes de complejación o agentes auxiliares de complejación en productos de limpieza.
- 50 La solicitud de patente estadounidense US 2005/0075258A1 describe el uso de sales de sodio de diferentes ácidos orgánicos, entre otros, ácidos sacáricos.
- 55 En la solicitud de patente alemana DE 10 2007 044 418 A1 se usa carboximetil inulina junto con fosfonato en un detergente lavavajillas a máquina.
- 60 A pesar de los esfuerzos realizados hasta ahora, los fabricantes de detergentes lavavajillas a máquina aún no han conseguido producir detergentes lavavajillas a máquina libres de fosfato que sean comparables o incluso superen a los productos de limpieza que contienen fosfato en cuanto a su resultado de limpieza y aclarado, así como, en particular, a su resultado de inhibición de los depósitos. Sin embargo, una paridad de los resultados de este tipo es un requisito previo para la introducción, con éxito, en el mercado de los productos de limpieza sin fosfato.
- 65 En vista de esta situación inicial, el objetivo de la presente solicitud consistía, por lo tanto, en proporcionar un detergente lavavajillas a máquina libre de fosfato que sea comparable o incluso supere a los productos de limpieza

que contienen fosfato convencionales con respecto a su resultado de limpieza como también con respecto a su resultado de aclarado y su resultado en cuanto a la inhibición de los depósitos.

5 Se ha comprobado que la formación de depósitos en sistemas libres de fosfato puede verse influenciada de forma ventajosa por la combinación de un ácido sacárico con un ácido aminocarboxílico.

10 Por lo tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un detergente lavavajillas libre de fosfato, en particular, un detergente lavavajillas a máquina, que contiene al menos un ácido sacárico en una cantidad, en relación con el peso total del detergente lavavajillas, de un 0,1 a un 30 % en peso, preferentemente de un 1 a un 25 % en peso, y al menos un ácido aminocarboxílico o al menos una sal de un ácido aminocarboxílico en una cantidad, en relación con el peso total del detergente lavavajillas, de un 0,1 a un 30 % en peso, preferentemente de 1 a un 25 % en peso, estando contenidos el ácido sacárico y opcionalmente una sal de un ácido sacárico en una cantidad total de un 0,1 a un 30% en peso, preferentemente de un 1 a un 25% en peso, en relación con el peso total del detergente lavavajillas.

15 El objetivo de la presente invención también es el uso de un detergente lavavajillas de acuerdo con la invención en un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina, en particular, el uso para mejorar el resultado de limpieza en un lavavajillas automático.

20 Todavía un objetivo adicional de la invención es un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina en el que se usa un detergente lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular, con el fin de mejorar el resultado de limpieza.

25 Estos y otros aspectos, rasgos característicos y ventajas de la invención serán evidentes para el experto en la técnica a partir del examen de la siguiente descripción detallada y reivindicaciones. Cada rasgo característico de un aspecto de la invención se puede usar en cualquier otro aspecto de la invención. Además, se entiende que los ejemplos contenidos en el presente documento pretenden describir e ilustrar la invención, pero no limitarla y, en particular, la invención no está limitada a estos ejemplos. Todas las indicaciones en porcentaje son % en peso, a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos, que están indicados en el formato "de x a y" incluyen los valores mencionados. Si se indican varios intervalos numéricos preferentes en este formato, se entiende que también se registran todos los intervalos que se crean por la combinación de diversos criterios de valoración.

30 "Al menos uno" como se usa en el presente documento significa 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. En relación con un ingrediente, la indicación se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. "Al menos un tensioactivo" significa, por tanto, por ejemplo, al menos un tipo de tensioactivo, es decir, puede querer decir un tipo de tensioactivo o una mezcla de varios tensioactivos diversos. Conjuntamente con las indicaciones de peso, la indicación se refiere a todos los compuestos del tipo indicado que están contenidos en la composición/mezcla, es decir, la composición no contiene ningún compuesto adicional de este tipo más allá de la cantidad indicada de los compuestos correspondientes.

40 Todas las indicaciones en porcentaje con respecto a las composiciones descritas en el presente documento se refieren, a menos que se indique explícitamente lo contrario, a % en peso, en cada caso en relación con la mezcla en cuestión.

45 En el contexto de la presente invención, los ácidos grasos o alcoholes grasos o sus derivados, a menos que se indique lo contrario, son representativos de ácidos carboxílicos o alcoholes ramificados o no ramificados o sus derivados con preferentemente de 6 a 22 átomos de carbono. En particular, los oxoalcoholes o sus derivados que se pueden obtener, por ejemplo, de acuerdo con la oxosíntesis de Roelen también se pueden usar de forma correspondiente.

50 Cuando en lo que sigue se mencionan metales alcalinotérreos como contraiones para aniones monovalentes, esto significa que el metal alcalinotérreo solo está presente de forma natural en la mitad de la cantidad de sustancia —lo suficiente para el equilibrio de cargas— que el anión.

Los detergentes lavavajillas de acuerdo con la invención están libres de fosfatos y contienen una combinación de coadyuvantes de al menos un ácido sacárico y al menos un ácido aminocarboxílico. En particular, los agentes como se describe en el presente documento son detergentes lavavajillas a máquina.

55 Los fosfatos son sustancias coadyuvantes, en general, conocidas, pero su uso se debe evitar debido a sus propiedades eutróficas. De la pluralidad de fosfatos disponibles comercialmente, los fosfatos de metal alcalino, con preferencia, en particular, por el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o potasio) son de gran importancia en la industria de los detergentes y lavavajillas.

60 Fosfatos de metal alcalino son la denominación general para las sales de metal alcalino (en particular, de sodio y potasio) de los diversos ácidos fosfóricos, entre los que se pueden distinguir ácidos metafosfóricos  $(\text{HPO}_3)_n$  y ácido ortofosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  además de representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos reúnen varias ventajas en tanto que: actúan como portadores de álcali, previenen los depósitos de cal en las piezas de la máquina o incrustaciones de cal en los tejidos y también contribuyen al resultado de limpieza.

65

Como sustituto para los coadyuvantes de la clase de los fosfatos, los detergentes lavavajillas como se describe en el presente documento contienen al menos un ácido sacárico y, además, al menos un ácido aminocarboxílico o al menos una sal de un ácido aminocarboxílico. Esto significa que los detergentes lavavajillas de acuerdo con la invención están sustancialmente libres de fosfato, es decir, contienen fosfato en cantidades de menos de un 1 % en peso, preferentemente menos de un 0,1 % en peso, y/o no contienen ningún fosfato añadido deliberadamente.

El término "ácido sacárico", como se usa en el presente documento, se refiere a un poli(ácido hidroxicarboxílico) que es el producto de oxidación de un monosacárido e incluye tanto la configuración D como la L. En el contexto de la presente invención, las sales de un ácido sacárico son las sales de metal alcalino y alcalinotérreo, preferentemente las sales de metal alcalino, en particular, las sales de sodio y potasio de un ácido sacárico.

En diversos modos de realización, el al menos un ácido sacárico contenido en los agentes como se describe en el presente documento se selecciona del grupo que consiste en ácidos aldónicos, ácido urónico, ácidos aldáricos y ácidos cetoaldónicos.

En diversos modos de realización, el al menos un ácido sacárico se selecciona del grupo que consiste en ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido glucoheptónico, ácido glucárico, ácido tartárico, ácido místico, ácido gulónico, ácido galacturónico, ácido idurónico, ácido manónico y ácido 2-oxo-D-glucónico.

En modos de realización preferentes, el al menos un ácido sacárico es ácido glucárico, en particular, ácido D-glucárico (ácido 2S,3S,4S,5R)-2,3,4,5-tetrahidroxihexanodioico).

Los agentes de acuerdo con la invención contienen el al menos un ácido sacárico en cantidades de un 0,1 a un 30 % en peso, preferentemente de un 1 a un 25 % en peso y, en particular, de un 5 a un 20 % en peso, estando contenidos el ácido sacárico y opcionalmente una sal de un ácido sacárico en una cantidad total de un 0,1 a un 30 % en peso, preferentemente de un 1 a un 25 % en peso, en relación con el peso total del detergente lavavajillas.

El término "ácido aminocarboxílico", como se usa en el presente documento, se refiere a un aminoácido o un derivado de un aminoácido. Los representantes preferentes, en particular, de la clase de los ácidos aminocarboxílicos son ácido metilglicindiacético (MGDA) o sus sales, así como ácido glutámico-diacético (GLDA) o sus sales, o ácido etilendiaminodiacético (EDDS) o sus sales. También son adecuados ácido iminodisuccínico (IDS) y ácido iminodiacético (IDA). En el contexto de la presente invención, las sales de un ácido aminocarboxílico son las sales de metal alcalino y alcalinotérreo, preferentemente las sales de metal alcalino, en particular, las sales de sodio y potasio, de un ácido aminocarboxílico.

En diversos modos de realización, el al menos un ácido aminocarboxílico contenido en los agentes como se describe en el presente documento se selecciona del grupo que consiste en ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutámico-diacético (GLDA), ácido etilendiaminodiacético (EDDS), ácido iminodisuccínico (IDS) y ácido iminodiacético (IDA).

En diversos modos de realización, el al menos un ácido aminocarboxílico es MGDA.

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

En diversos modos de realización, el al menos un ácido sacárico y el al menos un ácido aminocarboxílico están contenidos conjuntamente en el detergente lavavajillas en una cantidad de un 0,1 a un 40 % en peso, en particular, de un 5 a un 30 % en peso, en relación con el peso total del detergente lavavajillas.

En diversos modos de realización, el al menos un ácido sacárico y el al menos un ácido aminocarboxílico están contenidos en el detergente lavavajillas en una proporción en masa de 80:20 a 20:80, en particular, de 50:50.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener al menos uno, preferentemente al menos dos componentes adicionales, seleccionados preferentemente del grupo que consiste en tensioactivos, en particular, tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos aniónicos, otros coadyuvantes, enzimas, espesantes, secuestrantes, electrolitos, inhibidores de la corrosión, en particular, protectores de plata, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de espuma, colorantes, fragancias, sustancias amargas, ingredientes activos antimicrobianos y agentes auxiliares de disgregación.

Las composiciones descritas en el presente documento contienen preferentemente al menos un tensioactivo no iónico. Todos los tensioactivos no iónicos conocidos para el experto en la técnica se pueden usar como tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, los alquilglucósidos de fórmula general RO(G)<sub>x</sub>, en la que R corresponde a un resto alifático primario de cadena recta o ramificado con metilo, en particular, ramificado con metilo en la posición 2, con de 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C, y G es el símbolo que representa una unidad de glucosa que con 5 o 6 átomos de C, preferentemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la

distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos, es cualquier número entre 1 y 10; preferentemente x es de 1,2 a 1,4.

5 También pueden ser adecuados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo, óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina, y del tipo alcanolamida de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos es preferentemente no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular, no más de la mitad de los mismos.

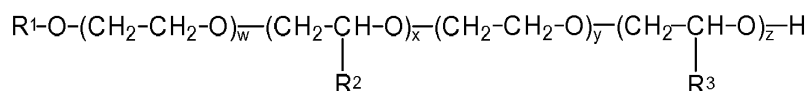
10 Otros tensioactivos adecuados son las amidas de ácido graso polihidroxilado, conocidas como PHFA.

Sin embargo, se usan preferentemente tensioactivos no iónicos poco espumosos, en particular, tensioactivos no iónicos poco espumosos alcoxilados, especialmente, etoxilados. Con preferencia particular, los detergentes lavavajillas a máquina contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados.

15 Una clase de tensioactivos no iónicos que se pueden usar como único tensioactivo no iónico o bien en combinación con otros tensioactivos no iónicos son los ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados, o etoxilados y propoxilados, preferentemente con de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica.

20 Los tensioactivos que se van a usar preferentemente derivan del grupo de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos estructuralmente más complejos, como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (PO/EO/PO)). Dichos tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO) se caracterizan por un buen control de la espuma.

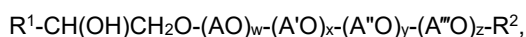
25 Son preferentes, en particular, los tensioactivos no iónicos preferentes, son aquellos que tienen unidades de óxido de etileno y óxido de alquileo alternas. Entre estos, a su vez, son preferentes los tensioactivos con bloques EO-AO-EO-AO, en cuyo caso se unen entre sí de uno a diez grupos EO o AO antes de que siga un bloque de los otros grupos. Aquí son preferentes los tensioactivos no iónicos de fórmula general



30 en la que R<sup>1</sup> representa un resto alquenoilo o alquilo C<sub>6-24</sub>, saturado o mono- o poliinsaturado, de cadena recta o ramificado; cada grupo R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> está seleccionado independientemente de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y los índices w, x, y, z representan independientemente números enteros de 1 a 6.

35 Por tanto, son preferentes, en particular, los tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo C<sub>9-15</sub> con de 1 a 4 unidades de óxido de etileno seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno seguido de 1 a 4 unidades de óxido de etileno seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno.

40 Los tensioactivos no iónicos preferentes son aquellos de fórmula general



en la que

45 - R<sup>1</sup> representa un resto alquenoilo o alquilo C<sub>6-24</sub>, saturado o mono- o poliinsaturado, de cadena recta o ramificado;

- R<sup>2</sup> representa H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;

50 - A, A', A'' y A''' representan independientemente un resto del grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),

- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

55 Se prefieren, en particular, aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con extremos protegidos que, de acuerdo con la fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, además de un resto R<sup>1</sup>, que representa restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, con de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente con de 4 a 22 átomos de carbono, además presentan un resto hidrocarburo R<sup>2</sup> alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, con de 1 a 30 átomos de carbono, representando x valores entre 1 y 90, preferentemente valores entre 30 y 80 y, en particular, valores entre 30 y 60.

60 Son preferentes, en particular, los tensioactivos de fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, en la que R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R<sup>2</sup> se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x representa valores entre 0,5 y 1,5, así como y un valor de al menos 15.

El grupo de estos tensioactivos no iónicos incluye, por ejemplo, los alcoholes grasos  $C_{2-26}-(PO)_1-(EO)_{15-40}$ -2-hidroxiálquiléteres, en particular, también los alcoholes grasos  $C_{8-10}-(PO)_1-(EO)_{22-2}$ -hidroxideciléteres. Se prefieren además, en particular, aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con extremos protegidos de fórmula

5  $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente un resto hidrocarburo, saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, con de 2 a 26 átomos de carbono,  $R^3$  está seleccionado independientemente de  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ , pero preferentemente representa  $-CH_3$ , y  $x$  e  $y$  representan independientemente valores entre 1 y 32, siendo muy preferentes, en particular, los tensioactivos no iónicos con  $R^3 = -CH_3$  y valores para  $x$  de 15 a 32 e  $y$  de 0,5 y 1,5.

10 Otros tensioactivos no iónicos que se pueden usar preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con extremos protegidos de fórmula  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, con de 1 a 30 átomos de carbono,  $R^3$  representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo,  $x$  representa valores

15 entre 1 y 30,  $k$  y  $j$  valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor de  $x \geq 2$ , cada  $R^3$  en la fórmula representada anteriormente  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$  puede ser diferente.  $R^1$  y  $R^2$  son preferentemente restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, con de 6 a 22 átomos de carbono, siendo preferentes, en particular, los restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto  $R^3$ , son preferentes, en particular, H,  $-CH_3$  o  $-CH_2CH_3$ . Los valores preferentes, en particular, para  $x$  están en el intervalo de 1 a 20, en particular, de 6 a 15.

Como se describe previamente, en caso de que  $x \geq 2$ , cada  $R^3$  en la fórmula representada anteriormente puede ser diferente. Esto permite variar la unidad de óxido de alquileo entre corchetes. Por ejemplo, cuando  $x$  representa 3, el resto  $R^3$  se puede seleccionar para formar unidades de óxido de etileno ( $R^3 = H$ ) u óxido de propileno ( $R^3 = CH_3$ ) que se pueden unir en cualquier orden, por ejemplo, (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). El valor 3 para  $x$  se seleccionó en este caso a modo de ejemplo y ciertamente puede ser mayor, aumentando el intervalo de variación con valores de  $x$  crecientes e incluyendo, por ejemplo, una gran cantidad de grupos (EO) en combinación con una pequeña cantidad de (PO) o viceversa.

30 Los alcoholes poli(oxialquilados) con extremos protegidos preferentes, en particular, de la fórmula representada anteriormente presentan valores de  $k = 1$  y  $j = 1$ , de modo que la fórmula previa se simplifica a  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ . En esta última fórmula,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se definen anteriormente y  $x$  representa un número de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y, en particular, de 6 a 18. Son preferentes, en particular, los tensioactivos en los que los restos  $R^1$  y  $R^2$  presentan de 9 a 14 átomos de C,  $R^3$  representa H y  $x$  adopta valores

35 de 6 a 15.

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

40 -  $R^1$  representa un resto alqueno o alquilo  $C_{6-24}$ , saturado o mono- o poliinsaturado, de cadena recta o ramificado;

-  $R^2$  representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;

45 - A representa un resto del grupo  $CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH(CH_3)$ , preferentemente  $CH_2CH_2$ , y

- w representa valores entre 1 y 120, preferentemente de 10 a 80, en particular, de 20 a 40

El grupo de estos tensioactivos no iónicos incluye, por ejemplo, los alcoholes grasos  $C_{4-22}-(EO)_{10-80}$ -2-hidroxiálquiléteres, en particular, también los alcoholes grasos  $C_{8-12}-(EO)_{22-2}$ -hidroxideciléteres y los alcoholes grasos  $C_{4-22}-(EO)_{40-80}$ -2-hidroxiálquiléteres.

En diversos modos de realización de la invención, en lugar de los hidroxiéteres mixtos con extremos protegidos definidos anteriormente, también se pueden usar los correspondientes hidroxiéteres mixtos sin extremos protegidos. Estos pueden satisfacer las fórmulas anteriores, pero siendo  $R^2$  hidrógeno y  $R^1$ ,  $R^3$ , A, A', A'', A''', w, x, y y z como se definen anteriormente.

Los agentes descritos en el presente documento, que comprenden el al menos un tensioactivo no iónico, preferentemente un tensioactivo no iónico del grupo de los hidroxiéteres mixtos, contienen el tensioactivo en diversos modos de realización en una cantidad, en relación con el peso total del agente, de al menos un 2 % en peso, preferentemente de al menos un 5 % en peso. Las cantidades absolutas usadas por aplicación pueden estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,5-10 g/aplicación, preferentemente en el intervalo de 1-5 g/aplicación.

Todas las sustancias tensoactivas aniónicas son adecuadas como tensioactivos aniónicos en los detergentes lavavajillas. Se caracterizan por un grupo aniónico solubilizante en agua, como, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipófilo con alrededor de 8 a 30 átomos de C. Adicionalmente, en la molécula se pueden contener grupos glicol- o poliglicoléter, grupos éster, éter y amida, así como grupos hidroxilo. Los

tensioactivos aniónicos adecuados están presentes preferentemente en forma de sales de sodio, potasio y amonio, así como de sales de mono-, di- y trialcanolamonio con de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alcohol.

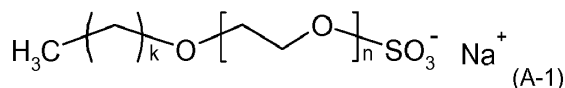
5 Los tensioactivos aniónicos preferentes son sulfatos de alquilo, sulfatos de alquilpoliglicoléter y ácidos carboxílicos de éter con de 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula.

Por lo tanto, en diversos modos de realización, los detergentes lavavajillas contienen al menos un tensioactivo de fórmula  $R^4-O-(AO)_n-SO_3^- X^+$ .

10 En esta fórmula,  $R^4$  representa un resto alquilo, arilo o alquilarilo, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, preferentemente un resto alquilo, no sustituido, lineal, preferentemente, en particular, un resto alcohol graso. Los restos  $R^1$  preferentes están seleccionados de los restos decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo y su mezclas, siendo preferentes los representantes con un número par de átomos de C. Preferentemente, en particular, los restos  $R^1$  se derivan de alcoholes grasos  $C_{12}-C_{18}$ ,  
15 por ejemplo, alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico u oxoalcoholes  $C_{10}-C_{20}$ .

AO representa un resto óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO), preferentemente un grupo óxido de etileno. El índice n representa un número entero de 1 a 50, preferentemente de 1 a 20 y, en particular, de 2 a 10. Muy  
20 preferentemente, en particular, n representa los números 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8. X representa un catión monovalente o la enésima parte de un catión n-valente, siendo preferentes los iones de metal alcalino e incluyendo  $Na^+$  o  $K^+$ , siendo muy preferente  $Na^+$ . Otros cationes  $X^+$  se pueden seleccionar de  $NH_4^+$ ,  $\frac{1}{2} Zn^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Mg^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Ca^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Mn^{2+}$ , y sus mezclas.

25 Los tensioactivos aniónicos preferentes, en particular, se seleccionan de sulfatos de éter de alcohol graso de fórmula A-1



30 con k = de 11 a 19, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8. Los representantes muy preferentes, en particular, son sulfatos de éter de alcohol graso  $C_{12-14}-Na$  con 2 EO (k = 11-13, n = 2 en la fórmula A-1).

Los agentes también pueden contener adicionalmente o de forma alternativa al menos un tensioactivo de fórmula  $R^5-A-SO_3^- Y^+$ .

35 En esta fórmula,  $R^5$  representa un resto alquilo, arilo o alquilarilo, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, y el grupo A -O- o un enlace químico. En otras palabras, los tensioactivos de tipo sulfato (A = O) o sulfonato (A = enlace químico) se pueden describir mediante la fórmula previa. Dependiendo de la elección del grupo A, son preferentes determinados restos  $R^5$ . En el caso de los tensioactivos de tipo sulfato (A = O),  $R^5$  representa preferentemente un resto alquilo lineal no sustituido, preferentemente, en particular, un resto alcohol graso. Los restos  $R^5$  preferentes están  
40 seleccionados de los restos decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo y su mezclas, siendo preferentes los representantes con un número par de átomos de C. Preferentemente, en particular, los restos  $R^5$  se derivan de alcoholes grasos  $C_{12}-C_{18}$ , por ejemplo, alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico u oxoalcoholes  $C_{10}-C_{20}$ . Y representa un catión monovalente o la enésima parte de un catión n-valente, siendo preferentes los iones de metal alcalino e  
45 incluyendo  $Na^+$  o  $K^+$ , siendo muy preferente  $Na^+$ . Otros cationes  $Y^+$  se pueden seleccionar de  $NH_4^+$ ,  $\frac{1}{2} Zn^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Mg^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Ca^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Mn^{2+}$ , y sus mezclas.

Dichos tensioactivos preferentes, en particular, están seleccionados de sulfatos de alcohol graso de fórmula



50 con k = de 11 a 19. Los representantes muy preferentes, en particular, son sulfatos de alcohol graso  $C_{12-14}-Na$  (k = 11-13).

55 En el caso de los tensioactivos de tipo sulfonato (A = enlace químico),  $R^5$  representa preferentemente un resto alquilarilo no sustituido, lineal o ramificado. En este caso, también X representa un catión monovalente o la enésima parte de un catión n-valente, siendo preferentes los iones de metal alcalino e incluyendo  $Na^+$  o  $K^+$ , siendo muy preferente  $Na^+$ . Otros cationes  $X^+$  se pueden seleccionar de  $NH_4^+$ ,  $\frac{1}{2} Zn^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Mg^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Ca^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} Mn^{2+}$ , y sus mezclas. Dichos tensioactivos se pueden seleccionar de sulfonatos de alquilbenceno lineales o ramificados.

60 También se pueden usar tensioactivos catiónicos y/o anfóteros, como betaínas o compuestos de amonio cuaternario, en lugar de los tensioactivos mencionados o junto con ellos. Sin embargo, es preferente que no se usen tensioactivos

catiónicos y/o anfóteros. Otros coadyuvantes que pueden estar contenidos en el detergente lavavajillas son, en particular, silicatos, silicatos de aluminio (especialmente zeolitas), carbonatos y ácidos di- y policarboxílicos orgánicos o sus sales. Por supuesto, también se pueden usar mezclas de estas sustancias.

5 Por ejemplo, se pueden usar silicatos estratiformes cristalinos de fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en la que M representa sodio o hidrógeno, x un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, representando los valores para x preferentes, en particular, 2, 3 o 4, e y representando un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Los silicatos estratiformes cristalinos de fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  se comercializan, por ejemplo, por la compañía Clariant GmbH (Alemania) bajo el nombre comercial Na-SKS. Los ejemplos para estos silicatos son Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , kenyaíta), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , magadiíta), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) o Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , makatita). Los filosilicatos cristalinos de fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en la que x representa 2, son, en particular, adecuados para los fines de la presente invención. Son preferentes, en particular, los disilicatos de sodio  $\beta$  y  $\delta$   $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , así como, además, especialmente Na-SKS-5 ( $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , natrosilita), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , kanemita), Na-SKS-11 ( $t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) y Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), pero, en particular, Na-SKS-6 ( $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

Los detergentes lavavajillas a máquina típicamente contienen una proporción en peso del silicato estratiforme cristalino de fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,2 a un 15 % en peso y, en particular, de un 0,4 a un 10 % en peso, en cada caso en relación con el peso total de estos agentes.

También se pueden usar los silicatos de sodio amorfos con un módulo de  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y, en particular, de 1:2 a 1:2,6, que son preferentemente de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias. El retardo en la disolución en comparación con los silicatos de sodio amorfos convencionales puede estar provocado de diversas formas, por ejemplo, por tratamiento superficial, composición, compactación/densificación o secado en exceso. En el contexto de la presente invención, con el término "amorfo" se entiende que los silicatos no proporcionan reflexiones de rayos X nítidas en los experimentos de difracción de rayos X, como es típico de las sustancias cristalinas, sino que a lo sumo dan lugar a uno o más máximos de rayos X dispersos que tienen una anchura de varias unidades en grados del ángulo de difracción.

En el contexto de la presente invención, es preferente que este/estos silicato(s), preferentemente silicatos alcalinos, preferentemente, en particular, disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, esté(n) contenidos en los agentes en cantidades de un 1 a un 40 % en peso, preferentemente de un 2 a un 35 % en peso, en cada caso en relación con el peso del detergente lavavajillas a máquina.

Los detergentes lavavajillas también pueden contener, en particular, fosfonatos como coadyuvantes adicionales. Como compuesto de fosfonato se usa preferentemente un hidroxialcano- y/o aminoalcanofosfonato. Entre los hidroxialcanofosfonatos, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia. Como fosfonatos de aminoalcano se consideran preferentemente etilendiaminotetrametilfosfonato (EDTMP), dietilentriaminopentametilfosfonato (DTPMP), así como sus homólogos superiores. En los agentes están contenidos fosfonatos preferentemente en cantidades de un 0,1 a un 10 % en peso, en particular, en cantidades de un 0,5 a un 8 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del detergente lavavajillas.

Otros coadyuvantes son los portadores de álcali. Como portadores de álcali sirven, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, sesquicarbonatos de metal alcalino, los mencionados silicatos alcalinos, silicatos de metal alcalino y mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente, pudiéndose usar preferentemente, en el sentido de la presente invención, los carbonatos de metal alcalino, en particular, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Es preferente, en particular, un sistema coadyuvante que contenga una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. También es preferente, en particular, un sistema coadyuvante que contenga una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio y disilicato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química con los demás ingredientes de los detergentes lavavajillas a máquina en comparación con otras sustancias coadyuvantes, los hidróxidos de metal alcalino opcionales se usan preferentemente solo en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades por debajo de un 10 % en peso, preferentemente por debajo de un 6 % en peso, preferentemente, en particular, por debajo de un 4 % en peso y, en particular, por debajo de un 2 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del detergente lavavajillas a máquina. Se prefieren, en particular, los agentes que, en relación con su peso total, contienen menos de un 0,5 % en peso y, en particular, ningún hidróxido de metal alcalino.

Es preferente, en particular, el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) de metal alcalino, preferentemente, en particular, carbonato de sodio, en cantidades de un 2 a un 50 % en peso, preferentemente de un 5 a un 40 % en peso y, en particular, de un 7,5 a un 30 % en peso, en cada caso en relación con el peso del detergente lavavajillas a máquina. Se prefieren, en particular, los agentes que, en relación con el peso del detergente lavavajillas a máquina, contienen menos de un 20 % en peso, preferentemente menos de un 17 % en peso, preferentemente menos de un 13 % en peso y, en particular, menos de un 9 % en peso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) de metal alcalino, preferentemente, en particular, carbonato de sodio.

Otros coadyuvantes orgánicos que se deben mencionar son, en particular, policarboxilatos/poli(ácidos carboxílicos), policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos, así como los fosfonatos ya mencionados anteriormente como coadyuvantes.

5 Las sustancias coadyuvantes orgánicas útiles son, en particular, por ejemplo, los poli(ácidos carboxílicos) que pueden usar en forma de ácido libre y/o de sus sales de sodio, entendiéndose con poli(ácidos carboxílicos) aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo, son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que un uso de este tipo no sea objetable por motivos ecológicos, así como las mezclas de estos. Además de su acción coadyuvante, los ácidos libres también poseen la propiedad de un componente acidificante y, por lo tanto, también se usan para el ajuste de un valor de pH más bajo y más suave en los detergentes lavavajillas a máquina. En particular, se deben mencionar el ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y cualquier mezcla de estos.

15 El uso de ácido cítrico y/o citratos en estos agentes ha demostrado ser, en particular, ventajoso para el resultado de limpieza y aclarado de los agentes descritos en el presente documento. Por lo tanto, se prefieren los detergentes lavavajillas a máquina caracterizados por que el detergente lavavajillas a máquina contenga ácido cítrico o una sal de ácido cítrico.

20 Los detergentes lavavajillas de acuerdo con la invención pueden contener además un sulfopolímero. La proporción en peso del sulfopolímero en el peso total del detergente lavavajillas de acuerdo con la invención es preferentemente de un 0,1 a un 20 % en peso, en particular, de un 0,5 a un 18 % en peso, preferentemente, en particular, de un 1,0 a un 15 % en peso, en particular, de un 4 a un 14 % en peso, especialmente de un 6 a un 12 % en peso. El sulfopolímero se usa habitualmente en forma de una solución acuosa, conteniendo las soluciones acuosas típicamente de un 20 a un 70 % en peso, en particular, de un 30 a un 50 % en peso, preferentemente alrededor de un 35 a un 40 % en peso, de sulfopolímeros.

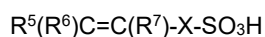
Como sulfopolímero se usa preferentemente un polisulfonato copolimérico, preferentemente un polisulfonato copolimérico modificado de forma hidrófoba.

30 Los copolímeros pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes. Los polisulfonatos copoliméricos preferentes contienen, además del/de los monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

35 Como ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s), se usan con preferencia particular ácidos carboxílicos insaturados de fórmula  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ , en la que de  $R^1$  a  $R^3$  representan independientemente -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo saturado de cadena recta o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena recta o ramificado, con de 2 a 12 átomos de carbono, restos alqueno o alquilo sustituidos con -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH como se define previamente o representa -COOH o -COOR<sup>4</sup>, en la que R<sup>4</sup> es un resto hidrocarburo, de cadena recta o ramificado, saturado o insaturado, con de 1 a 12 átomos de carbono.

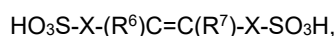
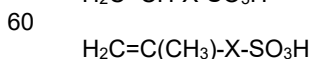
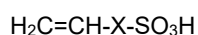
40 Los ácidos carboxílicos insaturados preferentes, en particular, son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenilacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilénmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o mezclas de los mismos. También se entiende que se pueden usar ácidos dicarboxílicos insaturados.

45 Entre los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico son preferentes aquellos de fórmula



50 en la que de R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> representan independientemente -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo saturado de cadena recta o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena recta o ramificado, con de 2 a 12 átomos de carbono, restos alqueno o alquilo sustituidos con -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH o representa -COOR<sup>4</sup>, en la que R<sup>4</sup> es un resto hidrocarburo, de cadena recta o ramificado, saturado o insaturado, con de 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo conector opcionalmente presente que está seleccionado de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = de 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

Entre estos monómeros son preferentes aquellos de fórmulas



65 en las que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están seleccionados independientemente de -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y X representa un grupo conector opcionalmente presente que está seleccionado de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = de 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

- Los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico preferentes, en particular, son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido alloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilmetacrilamida, sulfometilmetacrilamida, así como mezclas de los ácidos mencionados o sus sales solubles en agua.
- En los polímeros, los grupos de ácido sulfónico pueden estar presentes en forma neutralizada, total o parcialmente, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico en algunos o todos los grupos ácido sulfónico se puede sustituir con iones de metal, preferentemente iones de metal alcalino y, en particular, iones de sodio. De acuerdo con la invención, es preferente el uso de copolímeros parcial o totalmente neutralizados que contienen grupos ácido sulfónico.
- La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferentemente es de un 5 a un 95 % en peso en el caso de los copolímeros que contienen únicamente monómeros que contienen grupos ácido carboxílico y monómeros que contienen grupos ácido sulfónico, la proporción del monómero que contiene grupos ácido sulfónico es preferente, en particular, de un 50 a un 90 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos ácido carboxílico es de un 10 a un 50 % en peso, estando los monómeros seleccionados preferentemente de los mencionados anteriormente.
- La masa molar de los sulfocopolímeros usados preferentemente se puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros a la aplicación deseada. Los detergentes lavavajillas preferentes se caracterizan por que los copolímeros presentan pesos moleculares de 2000 a 200.000 g mol<sup>-1</sup>, preferentemente de 4000 a 25.000 g mol<sup>-1</sup> y, en particular, de 5000 a 15.000 g mol<sup>-1</sup>.
- Los detergentes lavavajillas pueden contener además otros polímeros. El grupo de polímeros adecuados incluye, en particular, polímeros con capacidad detergente, por ejemplo, polímeros de aclarado y/o polímeros que actúan como descalcificadores.
- Los polímeros preferentes que se pueden usar derivan del grupo de copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetilo/metacrilato de alquilo, así como de copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados derivados catiónicamente y opcionalmente monómeros iónicos o no iónicos adicionales.
- Otros polímeros que se pueden usar derivan del grupo de copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico, así como sus sales de metal alcalino y de amonio, de copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico, así como, sus sales de metal alcalino y de amonio, y de copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.
- Los polímeros catiónicos que se pueden usar derivan de los grupos de derivados de celulosa cuaternizada, de polisiloxanos con grupos cuaternarios, de derivados catiónicos de goma guar, de sales poliméricas de dimetildialilamonio y de sus copolímeros con ácido acrílico y ácido metacrílico y sus ésteres y amidas, de copolímeros de vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de dialquilaminoacrilato y -metacrilato, de copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, de poli(alcoholes vinílicos) cuaternizados o de los polímeros indicados bajo las denominaciones INCI policuaternio 2, policuaternio 17, policuaternio 18 y policuaternio 27.
- Las cantidades indicadas previamente para los tensioactivos y coadyuvantes descritos habitualmente se refieren a las cantidades que se usan cuando el tensioactivo particular o coadyuvante particular se usan solos, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Por lo tanto, se entiende que si se usan varios tensioactivos o coadyuvantes, las indicaciones de cantidad se han de adaptar de forma correspondiente.
- Preferentemente, los agentes de la presente invención contienen al menos una formulación enzimática o una composición enzimática que contiene una o más enzimas. Las enzimas adecuadas comprenden, sin estar limitadas a ellas, proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son, en principio, de origen natural; a partir de las moléculas naturales, se ponen a disposición variantes mejoradas para su uso en detergentes lavavajillas, que se usan preferentemente de forma correspondiente. Los agentes contienen preferentemente enzimas en cantidades totales de un 1 x 10<sup>-6</sup> a un 5 % en peso, en relación con la proteína activa. La concentración de proteína se puede determinar con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo, el procedimiento con BCA o el procedimiento con Biuret.

Las proteasas pertenecen a las enzimas más importantes desde el punto de vista técnico. Provocan la degradación de la suciedad que contiene proteínas sobre los artículos a limpiar. Entre ellas son, en particular, importantes las proteasas de tipo subtilisina (subtilasas, subtilopectidasas, EC 3.4.21.62), que son serina proteasas debido a los aminoácidos catalíticamente activos. Actúan como endopeptidasas no específicas e hidrolizan cualquier enlace de amida de ácido que esté en el interior de péptidos o proteínas. En la mayoría de las veces, su pH óptimo está en el intervalo claramente alcalino. Las subtilasas se forman naturalmente por microorganismos. Entre ellas, cabe mencionar las subtilisinas formadas y secretadas por especies de *Bacillus* como el grupo más importante dentro de las subtilasas.

Los ejemplos de proteasas de tipo subtilisina usadas preferentemente en detergentes y lavavajillas son las subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa de *Bacillus lentus*, en particular, de *Bacillus lentus* DSM 5483, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7, que se deben asignar a las subtilasas, pero no a las subtilisinas en sentido estricto, así como variantes de las proteasas mencionadas que presentan una secuencia de aminoácidos modificada en comparación con la proteasa inicial. Las proteasas se modifican de forma dirigida o aleatoria mediante procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica y, por lo tanto, se optimizan, por ejemplo, para su uso en detergentes y lavavajillas. A estos pertenecen mutagénesis puntual, mutagénesis por delección o inserción, o fusión con otras proteínas o partes de proteínas. Por ejemplo, son conocidas variantes optimizadas de forma correspondiente para la mayoría de las proteasas conocidas a partir del estado de la técnica.

Los ejemplos para amilasas que se pueden usar son las  $\alpha$ -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae*, así como los desarrollos adicionales de las amilasas mencionadas anteriormente que se han mejorado para su uso en detergentes lavavajillas. Además, para este fin, destacan la  $\alpha$ -amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

También se pueden usar lipasas o cutinasas, en particular, debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también para generar perácidos *in situ* a partir de precursores adecuados. A estas pertenecen, por ejemplo, las lipasas que originalmente se pueden obtener de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o desarrolladas adicionalmente, en particular, aquellas con la sustitución aminoacídica D96L.

Además, se pueden usar enzimas que se resumen bajo el término hemicelulasas. A estas pertenecen, por ejemplo, mananasas, xantano liasas, pectín liasas (=pectinasas), pectín esterases, pectato liasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanasas y  $\beta$ -glucanasas.

Para incrementar el efecto blanqueador, se pueden usar oxidorreductasas, por ejemplo, oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De forma ventajosa, se añaden adicionalmente compuestos preferentemente orgánicos, preferentemente, en particular, aromáticos, que interactúan con las enzimas para potenciar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar el flujo de electrones en el caso de potenciales redox muy diferentes entre las enzimas oxidantes y la suciedad (mediadores).

Una enzima se puede proteger contra daños como, por ejemplo, inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo, debido a influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica, en particular, durante el almacenamiento. En el caso de la producción microbiana de proteínas y/o enzimas, es preferente, en particular, la inhibición de la proteólisis, en particular, si los agentes también contienen proteasas. Los detergentes lavavajillas pueden contener estabilizantes para este fin; la provisión de dichos agentes representa un modo de realización preferente de la presente invención.

Las proteasas y amilasas con capacidad detergente, por lo general, no se proporcionan en forma de proteína pura, sino en forma de formulaciones estabilizadas que se pueden almacenar y transportar. Estas formulaciones preenvasadas incluyen, por ejemplo, las preparaciones sólidas que se obtienen por granulación, extrusión o liofilización o, en particular, en el caso de agentes líquidos o en gel, soluciones de enzimas, de forma ventajosa, lo más concentradas posible, con poca cantidad de agua y/o mezcladas con estabilizantes u otros agentes auxiliares.

De forma alternativa, las enzimas se pueden encapsular tanto para la forma de administración sólida como para la líquida, por ejemplo, mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática conjuntamente con un polímero preferentemente natural, o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas en las que las enzimas están incluidas como en un gel solidificado, o en aquellas de tipo núcleo-cubierta en las que un núcleo que contiene enzimas está recubierto con una capa protectora impermeable al agua, aire y/o productos químicos. También se pueden aplicar en capas superpuestas otros ingredientes activos adicionales, por ejemplo, estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, agentes blanqueadores o colorantes. Dichas cápsulas se aplican de acuerdo con procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, por granulación por agitación o laminación o en procedimientos de lecho fluido. De forma ventajosa, dichos granulados, por ejemplo, debido a la aplicación de formadores de película poliméricos, producen poco polvo y son estables durante el almacenamiento debido al revestimiento.

Además, es posible envasar conjuntamente dos o más enzimas, de modo que un granulado individual presente varias actividades enzimáticas.

5 Como es evidente a partir de realizaciones anteriores, la proteína enzimática solo constituye una fracción del peso total de las formulaciones enzimáticas habituales. Las formulaciones de proteasa y amilasa usadas preferentemente contienen entre un 0,1 y un 40 % en peso, preferentemente entre un 0,2 y un 30 % en peso, preferentemente, en particular, entre un 0,4 y un 20 % en peso y, en particular, entre un 0,8 y un 10 % en peso de la proteína enzimática.

10 Se prefieren, en particular, dichos detergentes lavavajillas que, en cada caso en relación con su peso total, contienen de un 0,1 a un 12 % en peso, preferentemente de un 0,2 a un 10 % en peso y, en particular, de un 0,5 a un 8 % en peso de formulaciones enzimáticas.

15 Las composiciones descritas en el presente documento también pueden incluir estabilizantes enzimáticos. Un grupo de estabilizantes son los inhibidores de proteasa reversibles. Para ello, a menudo, se usan clorhidrato de benzamidina, bórax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sus sales o ésteres, incluyendo especialmente los derivados con grupos aromáticos, como los ácidos fenilborónicos sustituidos en orto, meta o para, en particular, ácido 4-formilfenilborónico, o las sales o ésteres de los compuestos mencionados. También se usan para este fin aldehídos peptídicos, es decir, oligopéptidos con un extremo C reducido, en particular, aquellos compuestos de 2 a 50 monómeros. A los inhibidores de proteasa reversibles peptídicos pertenecen, entre otras, ovomucoide y leupeptina. Los inhibidores de péptidos reversibles específicos para la proteasa subtilisina, así como proteínas de fusión de proteasas y e inhibidores de péptidos específicos también son adecuados para ello.

20 Otros estabilizantes enzimáticos son aminoalcoholes, como mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C<sub>12</sub>, como, por ejemplo, ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados. Los alcoxilatos de amida de ácido graso con extremos protegidos también son adecuados para este fin. Otros estabilizantes enzimáticos son conocidos para el experto en la técnica a partir del estado de la técnica.

30 Los blanqueadores son sustancias con capacidad detergente. Entre los compuestos que sirven como blanqueadores y proporcionan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua, son de particular importancia el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Los blanqueadores útiles adicionales son, por ejemplo, peroxipirofosfatos, citrato perhidratado, así como sales perácidas o perácidos que proporcionan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido dipirazelaico, ftaloiminoperácido o ácido diperdodecanodioico. También se pueden usar todos los demás blanqueadores de peroxi inorgánicos u orgánicos conocidos para el experto en la técnica a partir del estado de la técnica. Los percarbonatos y, en este caso, en particular, percarbonato de sodio son preferentes, en particular, como blanqueadores.

40 En diversos modos de realización, los detergentes lavavajillas pueden contener de un 1 a un 35 % en peso, preferentemente de un 2,5 a un 30 % en peso, preferentemente, en particular, de un 3,5 a un 20 % en peso y, en particular, de un 5 a un 15 % en peso de blanqueador, preferentemente percarbonato de sodio.

45 En diversos modos de realización de la invención, los detergentes lavavajillas a máquina contienen adicionalmente al menos un activador del blanqueamiento. Como activadores del blanqueamiento se pueden usar compuestos que generan, en condiciones de perhidrólisis, ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente de 1 a 10 átomos de C, en particular, de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. De todos los activadores del blanqueamiento conocidos para el experto en la técnica a partir del estado de la técnica, se usan preferentemente, en particular, alquilendiaminas poliaciladas, en particular, tetraacetilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3, 5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular, tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular, N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular, n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS). También se pueden usar combinaciones de activadores del blanqueamiento convencionales. Se prefiere muy en particular TAED como activador del blanqueamiento, en particular, en combinación con un blanqueador de percarbonato, preferentemente percarbonato de sodio.

55 Estos activadores del blanqueamiento se usan preferentemente en cantidades de hasta un 10 % en peso, en particular, de un 0,1 % en peso a un 8 % en peso, en particular, de un 2 a un 8 % en peso y, preferentemente, en particular, de un 2 a un 6 % en peso, en cada caso en relación con el peso total de los agentes.

60 En general, valor de pH del detergente lavavajillas se puede ajustar por medio de reguladores de pH habituales, seleccionándose el valor de pH dependiendo del fin pretendido deseado. En diversos modos de realización, el valor de pH está en un intervalo de 5,5 a 10,5, preferentemente de 5,5 a 9,5, aún más preferentemente de 7 a 9, en particular, mayor de 7, especialmente en el intervalo de 7,5 a 8,5. Los ácidos y/o álcalis, preferentemente los álcalis, sirven como reguladores de pH. Los ácidos adecuados son, en particular, ácidos orgánicos, como ácido acético, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico, ácido adípico y ácido málico o ácido amidosulfónico. Además, sin embargo, también se pueden usar los ácidos minerales ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico o sus mezclas. Las bases adecuadas derivan del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, en particular, hidróxidos

de metal alcalino, de los que son preferentes hidróxido de potasio y especialmente hidróxido de sodio. Sin embargo, son preferentes, en particular, los álcalis volátiles, por ejemplo, en forma de amoníaco y/o alcanolaminas, que pueden contener hasta 9 átomos de C en la molécula. La alcanolamina está seleccionada preferentemente del grupo que consiste en mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas.

Para ajustar y/o estabilizar el valor de pH, el agente de acuerdo con la invención también puede contener una o más sustancias tampón (agentes tampón de acuerdo con la INCI), habitualmente en cantidades de un 0,001 a un 5 % en peso. Son preferentes las sustancias tampón que, al mismo tiempo, sean agentes de complejación o incluso agentes quelantes (quelantes, agentes quelantes de acuerdo con la INCI). Las sustancias tampón preferentes, en particular, son ácido cítrico o citratos, en particular, citratos de sodio y potasio, por ejemplo, citrato trisódico  $2\text{H}_2\text{O}$  y citrato tripotásico  $\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Los inhibidores de la corrosión del vidrio previenen la aparición de turbiedad, rayas y rayones, pero también la iridiscencia de la superficie del vidrio de los vasos que se limpian a máquina. Los inhibidores de la corrosión del vidrio preferentes derivan del grupo de las sales de magnesio y cinc, así como de los complejos de magnesio y cinc. En el contexto de la presente invención, el contenido de sal de cinc en los detergentes lavavajillas está preferentemente entre un 0,1 y un 5 % en peso, preferentemente entre un 0,2 y un 4 % en peso y, en particular, entre un 0,4 y un 3 % en peso, o el contenido de cinc en forma oxidada (calculado como  $\text{Zn}^{2+}$ ) entre un 0,01 y un 1 % en peso, preferentemente entre un 0,02 y un 0,5 % en peso y, en particular, entre un 0,04 y un 0,2 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del agente que contiene inhibidores de la corrosión del vidrio.

Los aceites perfumados o fragancias que se pueden usar en el contexto de la presente invención son sustancias odoríferas individuales, por ejemplo, productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Sin embargo, se prefiere que se usen mezclas de diversas sustancias odoríferas que conjuntamente produzcan un olor atractivo. Dichos aceites perfumados también pueden contener mezclas de sustancias odoríferas naturales, como las que se pueden obtener a partir de fuentes vegetales, por ejemplo, aceite de pino, de cítrico, de jazmín, de pachulí, de rosa o de flor de cananga.

Además, pueden estar contenidos conservantes en los agentes. Por ejemplo, son adecuados los conservantes del grupo de alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos y/o sus sales, ésteres de ácido carboxílico, amidas de ácido, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales, así como formales, de oxígeno y nitrógeno, benzamidas, isotiazoles y sus derivados, como isotiazolinas e isotiazolinonas, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos tensioactivos antimicrobianos, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, carbamato de yodo-2-propinil-butilo, yodo, yodóforos y peróxidos. Los ingredientes activos antimicrobianos preferentes se seleccionan preferentemente del grupo que comprende etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerol, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, diclorhidrato de N,N'-(1,10-decanodiiidi-1-piridinil-4-iliden)-bis(1-octanamina), N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecanodiiimidamida, compuestos tensioactivos cuaternarios antimicrobianos, guanidinas. Sin embargo, los conservantes preferentes, en particular, están seleccionados del grupo que comprende ácido salicílico, tensioactivos cuaternarios, en particular, cloruro de benzalconio e isotiazoles y sus derivados, como isotiazolinas e isotiazolinonas.

En general, los detergentes lavavajillas a máquina descritos en el presente documento se pueden envasar de diferentes formas. Los agentes pueden estar presentes en formas de presentación sólidas o líquidas, así como una combinación de sólidas y líquidas. Los polvos, granulados, extrudidos, compactados, en particular, pastillas, son, en particular, adecuados como formas de presentación sólidas. Las formas de presentación líquidas a base de agua y/o disolventes orgánicos se pueden espesar y presentar en forma de geles. Los agentes se pueden envasar en forma de productos monofásicos o multifásicos. Las fases individuales de los agentes multifásicos pueden presentar los mismos o diferentes estados de agregación.

Los detergentes lavavajillas pueden estar presentes como cuerpos moldeados. Para facilitar la descomposición de dichos cuerpos moldeados preenvasados, es posible incorporar agentes auxiliares de disgregación, los llamados disgregantes de pastillas, en estos agentes para acortar los tiempos de descomposición. Con disgregantes de pastillas o aceleradores de la descomposición se entienden los excipientes que aseguran que las pastillas se descompongan rápidamente en agua u otros medios y que los ingredientes activos se liberen rápidamente. Se pueden usar preferentemente agentes auxiliares de disgregación en cantidades de un 0,5 a un 10 % en peso, preferentemente de 3 a un 7 % en peso y, en particular, de un 4 a un 6 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del agente que contiene agentes auxiliares de disgregación.

Los detergentes lavavajillas a máquina descritos en el presente documento se preenvasan preferentemente en unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferentemente la cantidad necesaria de sustancias con capacidad detergente para un ciclo de limpieza. Las unidades de dosificación preferentes presentan un peso entre 12 y 30 g, preferentemente entre 14 y 26 g y, en particular, entre 16 y 22 g. El volumen de las unidades de dosificación mencionadas anteriormente, así como su forma tridimensional, están seleccionadas, con preferencia particular, de modo que se garantice una dosificación de las unidades preenvasadas a través del compartimento de

dosificación de un lavavajillas. Por lo tanto, el volumen de la unidad de dosificación está preferentemente entre 10 y 35 ml, preferentemente entre 12 y 30 ml.

5 Los detergentes lavavajillas a máquina, en particular, las unidades de dosificación preenvasadas, presentan, con preferencia particular, un recubrimiento soluble en agua.

10 El recubrimiento soluble en agua se forma preferentemente a partir de un material de película soluble en agua que está seleccionado del grupo que consiste en polímeros o mezclas de polímeros. El recubrimiento se puede formar a partir de una o dos o más capas del material de película soluble en agua. El material de película soluble en agua de la primera capa y de las capas adicionales, en caso de estar presentes, pueden ser iguales o diferentes. Son preferentes, en particular, las películas que se pueden pegar y/o sellar para formar envases, como tubos o cápsulas, después de que se hayan llenado con un agente.

15 El envase soluble en agua puede presentar uno o más compartimentos. El agente puede estar contenido en uno o más compartimentos, en caso de estar presentes, del recubrimiento soluble en agua. La cantidad de agente corresponde preferentemente a la dosis completa o a la mitad requerida para un ciclo de lavado.

20 Es preferente que el recubrimiento soluble en agua contenga poli(alcohol vinílico) o un copolímero de poli(alcohol vinílico). Los recubrimientos solubles en agua que contienen poli(alcohol vinílico) o un copolímero de poli(alcohol vinílico) presentan una buena estabilidad con una solubilidad en agua suficientemente alta, en particular, una solubilidad en agua fría.

25 Las películas solubles en agua adecuadas para producir el recubrimiento soluble en agua se basan preferentemente en un poli(alcohol vinílico) o un copolímero de poli(alcohol vinílico) cuyo peso molecular está en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 g mol<sup>-1</sup>, preferentemente de 20.000 a 500.000 g mol<sup>-1</sup>, preferentemente, en particular, de 30.000 a 100.000 g mol<sup>-1</sup> y, en particular, de 40.000 a 80.000 g mol<sup>-1</sup>.

30 La producción de poli(alcohol vinílico) habitualmente se produce por hidrólisis de poli(acetato de vinilo), ya que la ruta de síntesis directa no es posible. Lo mismo se aplica a los copolímeros de poli(alcohol vinílico) que se producen de forma correspondiente a partir de copolímeros de poli(acetato de vinilo). Es preferente que al menos una capa del recubrimiento soluble en agua comprenda un poli(alcohol vinílico) cuyo grado de hidrólisis sea de un 70 a un 100 % en mol, preferentemente de un 80 a un 90 % en mol, preferentemente, en particular, de un 81 a un 89 % en mol y, en particular, de un 82 a un 88 % en mol %.

35 A un material de película que contiene poli(alcohol vinílico) adecuado para producir el recubrimiento soluble en agua se le puede añadir adicionalmente un polímero seleccionado del grupo que comprenda (co)polímeros que contienen ácido (met)acrílico, poliacrilamidas, polímeros de oxazolina, sulfonatos de poliestireno, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, poli(ácido láctico) o mezclas de los polímeros previos. Un polímero adicional preferente son los poli(ácidos lácticos).

40 Además del alcohol vinílico, los copolímeros de poli(alcohol vinílico) preferentes comprenden ácidos dicarboxílicos como monómeros adicionales. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido itacónico, ácido malónico, ácido succínico y mezclas de los mismos, siendo preferente el ácido itacónico.

45 Los copolímeros de poli(alcohol vinílico) que también son preferentes incluyen, además de alcohol vinílico, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, su sal o su éster. Dichos copolímeros de poli(alcohol vinílico) preferentemente, en particular, contienen, además de alcohol vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o mezclas de los mismos.

50 Puede ser preferente que el material de película contenga aditivos adicionales. El material de película puede contener, por ejemplo, suavizantes, como dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol, sorbitol, manitol o mezclas de los mismos. Otros aditivos incluyen, por ejemplo, agentes auxiliares de liberación, cargas, agentes de reticulación, tensioactivos, antioxidantes, absorbentes de UV, agentes antibloqueo, agentes antiadhesivos o mezclas de los mismos.

55 Las películas solubles en agua adecuadas para su uso en los recubrimientos solubles en agua de los envases solubles en agua de acuerdo con la invención son películas comercializadas por la compañía MonoSol LLC, por ejemplo, bajo la denominación M8630, C8400 o M8900. Otras películas adecuadas comprenden películas con la denominación Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC o Solublon® KL de Aicello Chemical Europe GmbH o las películas VF-HP de Kuraray.

60 Las formulaciones base de ejemplo en las que la combinación de coadyuvantes descrita en el presente documento se puede usar en las cantidades indicadas sustituyendo una parte de los coadyuvantes contenidos con al menos un ácido sacárico o sal del mismo son las siguientes:

65

Tabla 1: Formulación de detergente lavavajillas sólida libre de fosfato (pastilla)

| Materia prima                       | Cantidad (% en peso) |
|-------------------------------------|----------------------|
| Citrato de Na                       | 15,00-20,00          |
| Fosfonato (por ejemplo, HEDP)       | 0,00-7,50            |
| MGDA/GLDA                           | 5,00-25,00           |
| Silicato                            | 10,00-35,00          |
| Sosa                                | 12,50-25,00          |
| Percarbonato de Na                  | 10,00-15,00          |
| Catalizador del blanqueamiento      | 0,02-0,50            |
| TAED                                | 2,00-3,00            |
| Tensioactivo no iónico              | 2,50-10,00           |
| Policarboxilato                     | 5,00-10,00           |
| Copolímero de acrilato catiónico    | 0,25-0,75            |
| PVP (reticulado)                    | 0,00-1,50            |
| Proteasa                            | 1,50-5,00            |
| Amilasa                             | 0,50-3,00            |
| Benzotriazol (protector de plata)   | 0,00-0,50            |
| Perfume                             | 0,05-0,15            |
| Colorante                           | 0,00-1,00            |
| Acetato de Zn anhidro               | 0,10-0,30            |
| Sulfato de Na                       | 0,00-25,00           |
| Agua                                | 0,00-1,50            |
| Regulador de pH                     | 1,00-1,50            |
| Agentes auxiliares de procedimiento | 0,00-5,00            |

5 El uso correspondiente de los detergentes lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención también es un objetivo de la invención. La invención se refiere igualmente a un procedimiento para el lavado de la vajilla, en particular, a un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina, en el que se usa un detergente lavavajillas de acuerdo con la invención. Por lo tanto, el objetivo de la presente solicitud es también un procedimiento para la limpieza de la vajilla en un lavavajillas, en el que el agente de acuerdo con la invención se dosifica en el espacio interior de un lavavajillas durante la ejecución de un programa de lavado de vajilla antes del inicio del ciclo de lavado principal o durante el transcurso del ciclo de lavado principal. La dosificación o la introducción del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior del lavavajillas se puede realizar manualmente, pero preferentemente el agente se dosifica en el espacio interior del lavavajillas por medio del compartimento de dosificación.

10 Los modos de realización descritos en el contexto de los agentes de acuerdo con la invención son fácilmente transferibles a los procedimientos y usos de acuerdo con la invención y viceversa.

15 Ejemplos:

Tabla 2: Intervalos de formulación

| Materia prima  | Intervalos de formulación totales libres de fosfato |              |
|--|---|--------------|
|  | %   | g/aplicación |
| Citrato de Na  | 15,00-20,00   | 3,00-4,000   |
| Fosfonato (HEDP)   | 2,50-7,50   | 0,50-1,500   |
| MGDA   | 0,00-25,00  | 0,00-5,000   |
| Disilicato de Na   | 5,00-35,00  | 1,00-7,000   |
| Sosa   | 12,50-25,00   | 2,50-5,000   |
| Percarbonato de Na   | 10,00-15,00   | 2,00-3,000   |
| Catalizador del blanqueamiento (basado en Mn)                  | 0,02-0,50   | 0,003-0,100  |
| TAED   | 2,00-3,00   | 0,40-0,600   |
| Tensioactivo no iónico, 20-40 EO, posibles extremos protegidos | 2,50-10,00  | 0,50-2,000   |
| Policarboxilato  | 5,00-10,00  | 1,00-2,000   |
| Copolímero catiónico   | 0,25-0,75   | 0,05-0,150   |
| Disgregante de polivinilpirrolidona reticulada                 | 0,00-1,50   | 0,00-0,300   |
| Proteasa   | 1,50-5,00   | 0,30-1,000   |

(continuación)

| Materia prima                       | Intervalos de formulación totales libres de fosfato |              |
|-------------------------------------|---|--------------|
|                                     | %   | g/aplicación |
| Amilasa                             | 0,50-3,00   | 0,10-0,600   |
| Benzotriazol (protector de plata)   | 0,00-0,50   | 0,00-0,100   |
| Perfume                             | 0,05-0,15   | 0,01-0,030   |
| Solución de colorante               | 0,00-1,00   | 0,00-0,200   |
| Acetato de Zn                       | 0,10-0,30   | 0,02-0,060   |
| Sulfato de Na                       | 0,00-25,00  | 0,00-5,000   |
| Agua                                | 0,00-1,50   | 0,00-0,300   |
| Regulador de pH (ácido cítrico)     | 1,00-1,50   | 0,20-0,300   |
| Agentes auxiliares de procedimiento | 0,00-5,00   | 0,00-1,000   |
|                                     | 57,92-196,20  | 11,6-39,24   |

Cálculo con respecto a una pastilla de 20 g. Sin embargo, la pastilla también puede pesar 17-20 g.

5

Tabla 3: Formulación usada

| Materia prima  | %         |
|--|-----------|
| Citrato de Na  | 9,0       |
| HEDP   | 5,2       |
| MGDA   | 11,5      |
| Silicato   | 2,8       |
| Sosa   | 18,0      |
| Percarbonato   | 12,8      |
| Complejo de Mn   | 0,03      |
| TAED   | 2,7       |
| Tensioactivo no iónico, 20-40 EO, posibles extremos protegidos | 4,2       |
| Benzotriazol   | 0,3       |
| Dehypon DA (tensioactivo no iónico)                            | 2,0       |
| Policarboxilato  | 8,0       |
| PEG 4000   | 0,7       |
| Granulados de proteasa   | 4,8       |
| Granulados de amilasa  | 1,3       |
| Perfume  | 0,2       |
| Solución de colorante  | 0,9       |
| Sal de Zn  | 0,2       |
| Regulador de pH  | presente  |
| Agentes auxiliares de procedimiento                            | presentes |
| Agua   | Resto     |

La inhibición de los depósitos se determinó en máquinas domésticas Miele en el programa a 65 °C después de 30 ciclos, incluida la carga de suciedad. En la formulación de acuerdo con la invención, la mitad del MGDA se ha sustituido con ácido glucárico. Como comparación adicional, se sustituyó toda la cantidad de MGDA por ácido glucárico.

10

| Producto   | Vasos de vidrio para cerveza oscura | Cubiertos de WMF cuchillo sólido | Cubiertos de BSF cuchillo de tipo Melody | Bandeja de mantequera |
|--|-------------------------------------|----------------------------------|--|-----------------------|
| Fórmula con MGDA                                       | 3,7                                 | 7,0                              | 7,0                                      | 7,0                   |
| Fórmula con un 50 % de MGDA/un 50 % de ácido glucárico | 3,7                                 | 8,0                              | 8,3                                      | 7,5                   |
| Fórmula con un 100 % de ácido glucárico                | 3,3                                 | 7,7                              | 7,7                                      | 6,5                   |

Como se puede observar, la combinación de los dos agentes de complejación muestra una mejora en la inhibición de los depósitos sobre metal con el mismo resultado sobre el vidrio. El aumento del resultado es más pronunciado cuando se sustituye una parte del MGDA en comparación con la sustitución completa.

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Detergente lavavajillas libre de fosfato, en particular, detergente lavavajillas a máquina, que contiene al menos un ácido sacárico en una cantidad, en relación con el peso total del detergente lavavajillas, de un 0,1 a un 30 % en peso, preferentemente de un 1 a un 25 % en peso, y al menos un ácido aminocarboxílico o al menos una sal de un ácido aminocarboxílico en una cantidad, en relación con el peso total del detergente lavavajillas, de un 0,1 a un 30 % en peso, preferentemente de 1 a un 25 % en peso, estando contenidos el ácido sacárico y opcionalmente una sal de un ácido sacárico en una cantidad total de un 0,1 a un 30% en peso, preferentemente de un 1 a un 25% en peso, en relación con el peso total del detergente lavavajillas.
- 10 2. Detergente lavavajillas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el al menos un ácido sacárico está seleccionado del grupo que consiste en ácidos aldónicos, ácidos urónicos, ácidos aldáricos y ácidos cetoaldónicos.
- 15 3. Detergente lavavajillas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el al menos un ácido sacárico está seleccionado del grupo que consiste en ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido glucárico, ácido glucoheptónico, ácido tartárico, ácido múxico, ácido gulónico, ácido galacturónico, ácido idurónico, ácido manónico y ácido 2-oxo-D-glucónico.
- 20 4. Detergente lavavajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el al menos un ácido sacárico es ácido glucárico.
- 25 5. Detergente lavavajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el al menos un ácido aminocarboxílico está seleccionado del grupo que consiste en ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutámico-diacético (GLDA), ácido etilendiaminodiacético (EDDS), ácido iminodisuccínico (IDS) y ácido iminodiacético (IDA).
- 30 6. Detergente lavavajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el al menos un ácido aminocarboxílico es MGDA.
- 35 7. Detergente lavavajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que  
(1) el al menos un ácido sacárico y el al menos un ácido aminocarboxílico están contenidos conjuntamente en el detergente lavavajillas en una cantidad de un 5 a un 40 % en peso, en particular, de un 5 a un 30 % en peso, en relación con el peso total del detergente lavavajillas; y/o  
(2) el al menos un ácido sacárico y el al menos un ácido aminocarboxílico están contenidos en el detergente lavavajillas en una proporción de 80:20 a 20:80, en particular, de 50:50.
- 40 8. Detergente lavavajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el detergente lavavajillas contiene al menos un componente adicional, preferentemente al menos dos componentes adicionales, seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos, en particular, tensioactivos no iónicos y/o aniónicos, otros coadyuvantes, enzimas, espesantes, secuestrantes, electrolitos, inhibidores de la corrosión, en particular, protectores de plata, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de espuma, colorantes, fragancias, sustancias amargas, ingredientes activos antimicrobianos y agentes auxiliares de disgregación.
- 45 9. Uso de un detergente lavavajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina.
10. Procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina, caracterizado por que se usa un detergente lavavajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.