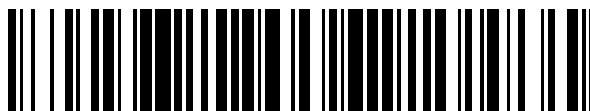


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 568**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2007 E 07847827 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2115113**

54 Título: **Detergentes**

30 Prioridad:

06.02.2007 DE 102007006629

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

22.02.2013

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**WARKOTSCH, NADINE;
ZIPFEL, JOHANNES;
KESSLER, ARND;
NITSCH, CHRISTIAN;
DÜFFELS, ARNO y
HOLDERBAUM, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 396 568 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

Detergentes

- 5 La presente solicitud de patente describe productos de limpieza (detergentes), en especial productos de limpieza para máquinas lavavajillas. Son objeto de esta solicitud en especial los productos para máquinas lavavajillas, que no contienen fosfatos.
- 10 La vajilla que se lava a máquina debe cumplir mayores exigencias que la vajilla que se lava a mano. Por ejemplo, después del lavado de la vajilla en la máquina, dicha vajilla deberá estar completamente libre de restos de comida y además no deberá presentar manchas blancuzcas debidas a la dureza del agua o a otras sales minerales, que provienen de las gotas de agua secadas en ausencia de humectante.
- 15 Los productos modernos para máquinas lavavajillas cumplen estos requisitos gracias a la integración de sustancias activas limpiadoras, cuidadoras, descalcificadoras y abrillantadoras y los usuarios ya las conocen por ejemplo con el nombre de productos lavavajillas "2 en 1" o "3 en 1". Como componente esencial para el éxito del lavado y del abrillatado, los productos para máquinas lavavajillas previstos para usuarios finales del sector doméstico contienen sustancias portadoras (builder). Estas sustancias portadoras por un lado aumentan la basicidad del baño de lavado, de modo que al aumentar la basicidad se emulsionan las grasas y los aceites y se saponifican, y por otro lado reducen la dureza del agua del baño de lavado gracias a la formación de complejos (quelatos) de los iones calcio existentes en el baño acuoso. Han demostrado ser sustancias portadoras especialmente eficaces los fosfatos alcalinos, que por este motivo constituyen el principal componente de la mayor parte de los productos comerciales para máquinas lavavajillas.
- 25 Por su acción ventajosa, los fosfatos son muy apreciados como componentes de los productos para máquinas lavavajillas, pero desde el punto de vista de la protección del medio ambiente su utilización no deja de ser problemática, ya que una parte importante del fosfato de las aguas residuales domésticas se vierte a los cursos fluviales y desempeñan un papel importante en especial en el sobreabonado de las aguas estancadas (lagos, pantanos). A raíz de este fenómeno, también llamado eutrofización, se han emitido disposiciones legales que reducen considerablemente el uso del trifosfato pentasódico en los detergentes textiles en varios países, p.ej. Estados Unidos, Canadá, Italia, Suecia, Noruega, mientras que en Suiza dicho uso está totalmente prohibido. En Alemania a partir de 1984, los detergentes solamente pueden llevar un 20 % como máximo de estas sustancias portadoras (builder).
- 30 Como sustancias sucedáneas o sustitutivas de los fosfatos se utilizan en los detergentes textiles el ácido nitrilotriacético y sobre todo los silicatos de aluminio y sodio (zeolitas). Pero estas sustancias por varios motivos no son apropiadas para el uso en productos para máquinas lavavajillas. Como alternativa a los fosfatos alcalinos en productos para máquinas lavavajillas se han debatido, pues, en la bibliografía técnica una serie de sucedáneos, entre ellos cabe destacar en especial los citratos.
- 35 Los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que además de un citrato contienen también carbonatos, blanqueantes y enzimas, se han descrito por ejemplo en las patentes europeas EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) y EP 692 020 B1 (Henkel KGaA).
- 45 Otra alternativa a los fosfatos alcalinos, que se emplea como sustancia portadora única con preferencia en combinación con los citratos, es el ácido metilglicinodiacético (MGDA). Los productos para máquinas lavavajillas que contienen el MGDA se han descrito 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). Otros documentos relevantes son US 5279756 y US 5308532.
- 50 A pesar de los esfuerzos realizados hasta el presente, los fabricantes de productos para máquinas lavavajillas no han logrado desarrollar productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que sean similares o incluso superiores a los productos de limpieza que llevan fosfatos en lo que respecta a la eficacia limpiadora y abrillantadora y en especial en lo que respecta a la eficacia para inhibir la formación de sedimentos. Esta igualdad en la eficacia es un requisito indispensable para el lanzamiento al mercado de productos detergentes sin fosfatos, porque la mayoría de los consumidores finales a pesar del amplio debate público sobre temas de política ecológica siempre se han manifestado contra un producto ecológicamente ventajoso, si este por precio y/o por prestaciones no cumple el nivel estándar existente en el mercado.
- 55 Vista esta situación inicial, existe, pues, como objeto de la presente solicitud la necesidad de desarrollar un producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que sea similar o incluso superior a los detergentes convencionales que contienen fosfatos en lo que respecta a la eficacia limpiadora e incluso en lo que respecta a los resultados abrillantadores y a la eficacia inhibidora de la formación de depósitos (sedimentos).
- 60 Se ha observado que los productos para máquinas lavavajillas, que, aparte de la sustancia portadora y el blanqueante, contienen también tensioactivos no iónicos específicos y copolímeros específicos modificados para que tengan
- 65

carácter hidrófobo, despliegan una excelente inhibición de sedimentos y una gran eficacia limpiadora y abrillantadora, incluso sin la adición de fosfatos alcalinos.

5 Un primer objeto de la presente solicitud es, pues, un producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contiene una sustancia portadora, un blanqueante y además

a) un copolímero formado por:

10 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono
 iii) eventualmente otros monómeros

15 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que R^1 significa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado; y R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono; A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0.

20 Un primer componente esencial de los productos para máquinas lavavajillas de la invención es das copolímero a) modificado para que tenga carácter hidrófobo, formado por los monómeros i) y ii).

25 En calidad de monómeros i) del grupos de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados se emplean con preferencia especial los ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH₂-, -OH o -COOH ya definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono.

30 Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen sustancia portadora, blanqueante y además

a) un copolímero formado por:

35 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH₂-, -OH o -COOH ya definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,

40 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono

45 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que
 - R^1 significa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y
 - "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0.

50 Los monómeros especialmente preferidos que contienen grupos carboxilo i) son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilnomalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas.

55 Como monómeros no iónicos ii) se emplean monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$. Los monómeros especialmente preferidos de este tipo son el buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, ciclo-penteno, hexeno, hexeno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclo-penteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexeno-1, etilciclohexeno, 1-octeno, α -olefinas de 10 ó más átomos de carbono, por ejemplo el 1-deceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y la α -olefina C₂₂, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinil-naftaleno, 2-vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, metacrilato de metilo, N-(metil)acrilamida, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, N-(2-etilhexil)acrilamida, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, N-(octil)-acrilamida, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, N-(lauril)acrilamida,

acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, N-(estearil)acrilamida, acrilato de behenilo, metacrilato de behenilo y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

5 Han demostrado ser especialmente eficaces en lo relativo a una inhibición óptima de los depósitos y a los resultados de limpieza y abrillantado los productos para máquinas lavavajillas preferidos de la invención, en los que la cantidad total del copolímero a) se sitúa entre el 4 y el 18 % en peso, con preferencia entre el 6 y el 15 y en especial entre el 6 y el 12 % en peso.

10 Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen una sustancia portadora (builder), un blanqueante y además

a) del 4 al 18 % en peso de un copolímero formado por:

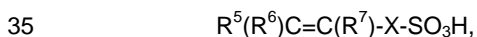
15 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH ya definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,

20 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,

25 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que
 - R¹ significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R² significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y
 - "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0.

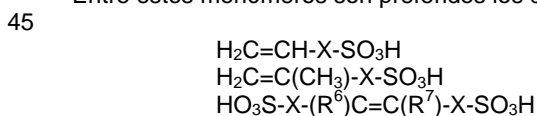
30 En una forma especialmente preferida de ejecución, el copolímero d) incluye a los monómeros i) y ii) y además un tercer monómero iii) elegido entre el grupo de los monómeros provistos de grupos ácido sulfónico.

Entre los monómeros provistos de grupos ácido sulfónico son preferidos los de la fórmula



40 en la que de R⁵ a R⁷ con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH, o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n, dicha n significa un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k, dicha k significa un número de 1 a 6, -C(O)NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



50 en las que R⁶ y R⁷ con independencia entre sí se eligen entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k, en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

55 Los monómeros especialmente preferidos que contienen grupos ácido sulfónico son el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, el ácido alil-sulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido metaliloxibencenosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato, la sulfometilmetacrilamida y las mezclas de dichos ácidos o de sus sales solubles en agua.

60 Dentro de los polímeros, los grupos ácido sulfónico pueden estar presentes en forma total o parcialmente neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido de algunos o de todos los grupos ácido sulfónico se ha sustituido por iones metálicos, con preferencia iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. Es preferida según la invención la utilización de copolímeros provistos de grupos ácido sulfónico total o parcialmente neutralizados.

El peso molecular de los copolímeros provistos de grupos sulfo y empleados con preferencia según la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros a la finalidad de uso deseada. Los productos preferidos para máquinas lavavajillas se caracterizan porque los copolímeros tienen pesos moleculares de 2000 a 200.000 g mol^{-1} , con preferencia de 4000 a 25.000 g mol^{-1} y en especial de 5000 a 15.000 g mol^{-1} .

Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas que contienen una sustancia portadora, un blanqueante y además

10 a) un copolímero formado por:

i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$ ya definidos anteriormente o significan $-COOH$ o $-COOR^4$, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,

15 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre $-CH_2-$, $-C(O)O-$ y $-C(O)-NH-$, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,

iii) monómeros provistos de grupos ácido sulfónico,

b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que

- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;

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

25 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$; y

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

30 En calidad de segundo componente esencial, los productos para máquinas lavavajillas de la invención contienen tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que:

- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;

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

35 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$; y

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

40 Los productos para máquinas lavavajillas preferidos de la invención contienen una cantidad del tensioactivo no iónico b) comprendida entre el 1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 2 y el 8 % en peso y en especial entre el 3 y el 6 % en peso.

En lo tocante a la eficacia limpiadora y abrillantadora han demostrado ser especialmente ventajosos los tensioactivos no iónicos b) de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x-R^2$, en la que:

45 - R^1 significa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;

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

- A y A' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, y

50 - "w" y "x" adoptan valores entre 0,5 y 120.

Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas caracterizados porque el tensioactivo no iónico b) tiene la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x-R^2$, en la que:

55 - R^1 significa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;

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

- A significa un resto $-CH_2CH_2$ y A' significa un resto $-CH_2CH_2-CH_2$ o $-CH_2-CH(CH_3)$ y

- "w" adopta valores entre 2 y 40, mientras que "x" adopta valores entre 0,5 y 2.

60 Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas, en los que el tensioactivo no iónico b) tiene una fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que:

- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;

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

65 - A significa un resto del grupo formado por $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$ y $-CH_2-CH(CH_3)$ y

- "w" adopta valores entre 1 y 120, con preferencia entre 10 y 80, en especial entre 20 y 40.

5 Las longitudes de cadenas C y los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación indicados de los tensioactivos no iónicos mencionados previamente son valores promedio estadísticos, que para un producto concreto pueden adoptar valores enteros o fraccionarios. Debido al procedimiento de obtención, los productos comerciales que se ajustan a las fórmulas mencionadas no están formados por lo general por un único representante, sino por mezclas, por lo cual los valores promedio tanto de las longitudes de cadenas C como de los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación pueden tener valores fraccionarios.

10 Obviamente, los tensioactivos no iónicos mencionados previamente pueden utilizarse no solo a título individual, sino también en forma de mezclas de tensioactivos formadas por dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Se denominan mezclas de tensioactivos no aquellas mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad se ajustan a una de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, sino con mayor propiedad aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos que pueden describirse mediante diversas fórmulas generales descritas previamente o mediante otras fórmulas generales.

15 Como componente esencial adicional, los productos para máquinas lavavajillas preferidos según la invención contienen una o varias sustancias portadoras (builder). Forman parte de las sustancias portadoras en especial los silicatos, los carbonatos y las sustancias portadoras complementarias (cobuilder) orgánicas.

20 Como sustancias portadoras complementarias orgánicas cabe mencionar en especial los policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas y sustancias portadoras complementarias orgánicas. Estos grupos de materiales se describen a continuación.

25 Son sustancias portadoras (builder) orgánicas utilizables por ejemplo los ácidos policarboxílicos utilizables en forma de ácidos libres y/o de sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos, que llevan más de un grupo funcional ácido. Son ejemplos de ello el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que su utilización no sea objeto de objeciones ecológicas, así como las mezclas de los mismos. Además de su acción como sustancias portadoras (builder), los ácidos libres tienen también normalmente la propiedad de un componente acidulante y sirven por tanto a ajustar el pH a un valor más bajo o más suave de los detergentes o productos de limpieza. Cabe mencionar en especial al ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

35 Los productos para máquinas lavavajillas especialmente preferidos de la invención contienen el citrato como una de sus sustancias portadoras (builder) esenciales. Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas, caracterizados porque contienen entre el 5 y el 60 % en peso, con preferencia entre el 10 y el 50 % en peso y en especial entre el 15 y el 40 % en peso de citrato. El citrato y el ácido cítrico ha demostrado ser las sustancias portadoras (builder) más eficaces, en combinación con los copolímeros que tienen grupos ácido sulfónico, en términos de eficacia limpiadora, por ejemplo abrillantado y en especial inhibición de la formación de depósitos.

40 Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen entre el 5 y el 60 % en peso, con preferencia entre el 10 y el 50 % en peso y en especial entre el 15 y el 40 % en peso de citrato, un blanqueante y además:

45 a) un copolímero formado por:

i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH ya definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,

50 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono

b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que

55 - R¹ significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R² significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 60 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y
 - "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0.

Otras formas preferidas de ejecución son:

65

Los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen entre el 5 y el 60 % en peso, con preferencia entre el 10 y el 50 % en peso y en especial entre el 15 y el 40 % en peso de citrato, un blanqueante y además:

a) un copolímero formado por:

- 5 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH ya definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,
- 10 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,
- 15 iii) monómeros que llevan grupos ácido sulfónico,
- b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que
- R¹ significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R² significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y
 - "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0.
- 20

Se emplean con preferencia productos para máquinas lavavajillas de la invención que, como sustancia portadora, contienen silicatos laminares cristalinos de la fórmula general $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, con preferencia de 1,9 a 4, pero los valores especialmente preferidos de x son el 2, 3 ó 4, e "y" es un número de 0 a 33, con preferencia de 0 a 20.

25

Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos que tienen un módulo Na₂O:SiO₂ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que se disuelven con preferencia de modo retardado y tienen propiedades de detergentes secundarios.

30

Los productos para máquinas lavavajillas preferidos en el contexto de la presente solicitud contienen del 2 al 15 % en peso, con preferencia del 3 al 12 % en peso y en especial del 4 al 8 % en peso de silicato(s).

35 Es especialmente preferido el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia carbonato(s) alcalino(s), con preferencia especial el carbonato sódico, en cantidades del 5 al 50 % en peso, con preferencia del 10 al 40 % en peso y en especial del 15 al 30 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del producto para máquinas lavavajillas.

40 Como sustancias portadoras son también indicados los policarboxilatos poliméricos, tales son por ejemplo las sales alcalinas del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo las que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70000 g/mol.

45 Son polímeros apropiados en especial los poliacrilatos, que tienen con preferencia un peso molecular comprendido entre 2000 y 20000 g/mol. Debido a su mejor solubilidad pueden ser preferidos entre este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares comprendidos entre 2000 y 10000 g/mol y con preferencia especial entre 3000 y 5000 g/mol.

50 Son también apropiados los policarboxilatos copolímeros, en especial los formados por ácido acrílico y ácido metacrílico o bien por el ácido acrílico o el ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente apropiados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Sus pesos moleculares relativos, referidos a los ácidos libres, se sitúa en general entre 2000 y 70000 g/mol, con preferencia entre 20000 y 50000 g/mol y en especial entre 30000 y 40000 g/mol.

55

Los policarboxilatos (co)polímeros pueden utilizarse en forma de polvo o en forma de solución acuosa. El contenido de los policarboxilatos (co)polímeros dentro de los productos para máquinas lavavajillas se sitúa con preferencia del 0,5 al 20 % en peso y en especial del 3 al 10 % en peso.

60 Los productos para máquinas lavavajillas preferidos según la invención contienen además uno o varios blanqueantes. Entre los compuestos que actúan como blanqueantes, que en agua desprenden H₂O₂, tienen una importancia especial el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes utilizables son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratoperhidratos y las sales de perácidos que desprenden H₂O₂, por ejemplo los perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido dipiperazelaico, ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico. Pueden utilizarse también blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Los blan-

65

queantes orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, p.ej. el peróxido de dibenzoílo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, como ejemplos de ellos cabe mencionar en especial los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos.

5 Son preferidos según la invención los detergentes para máquinas lavavajillas que se caracterizan porque contienen del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en especial del 4 al 12 % en peso de percarbonato sódico.

10 Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen una sustancia portadora, del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en especial del 4 al 12 % en peso de percarbonato sódico y además

a) un copolímero formado por:

15 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH ya definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,

20 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono

25 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que
 - R¹ significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R² significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y
 - "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0.

30

Otras formas preferidas de ejecución son:

35 Los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen que contienen una sustancia portadora, del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en especial del 4 al 12 % en peso de percarbonato sódico y además:

a) un copolímero formado por:

40 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH ya definidos anteriormente o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,

45 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,

iii) monómeros que llevan grupos ácido sulfónico,

50 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que
 - R¹ significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R² significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y
 - "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0.

55

60 Como blanqueantes pueden utilizarse también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales apropiados que liberan cloro o bromo se toman en consideración por ejemplo las N-bromo- o N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y/o el ácido dicloroisocianúrico (DICA) y sus sales con cationes del tipo potasio y sodio. Son también apropiados los compuestos de hidantoína, por ejemplo la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

65 Para conseguir un mejor efecto de blanqueo cuando se lava a temperaturas de 60°C e inferiores, los detergentes para máquinas lavavajillas en forma de tabletas de la invención podrán contener también activadores de blanqueo. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse por ejemplo compuestos que, en las condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2

a 4 átomos de C, y/o eventualmente ácidos perbenzoicos. Son idóneos aquellos compuestos, que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o eventualmente grupos benzoílo sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas aciladas varias veces, siendo especialmente indicada la tetraacetiltilenodiamina (TAED).

5 Estos activadores de blanqueo, en especial la TAED, se emplean con preferencia en cantidades de hasta el 10 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 8 % en peso, sobre todo del 2 al 8 % en peso y con preferencia especial del 2 al 6 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del detergente que contiene el activador de blanqueo.

10 Además de los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar pueden utilizarse los llamados catalizadores de blanqueo. Estos compuestos son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, por ejemplo complejos saleno o complejos carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. Como catalizadores de blanqueo pueden utilizarse también complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípode que contienen N así como los complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru.

15 Con preferencia especial se emplean complejos del manganeso en el grado de oxidación II, III, IV o VI, que contienen con preferencia uno o varios ligandos macrocíclicos que tienen grupos funcionales dadores de electrones N, NR, PR, O y/o S. Se emplean con preferencia ligandos que llevan grupos funcionales nitrógeno dadores de electrones. Es especialmente preferido emplear catalizador o catalizadores de blanqueo en los productos de la invención que, ligandos macromoleculares, contengan 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclono-nano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me/TACN). Son complejos apropiados de manganeso por ejemplo el $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (en los que OAc es $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$).

20 Son preferidos según la invención los detergentes para máquinas lavavajillas caracterizados porque contienen además un catalizador de blanqueo elegido entre el grupo de las sales de metales de transición y de los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, con preferencia entre el grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me₃-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me₄-TACN), puesto que con los catalizadores de blanqueo mencionados se puede mejorar de modo significativo en especial el resultado de la limpieza o lavado.

30 Los complejos de metales de transición recién nombrados, que intensifican el blanqueo, en especial aquellos que tienen átomos centrales de Mn o de Co, se emplean en las cantidades habituales, con preferencia en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en especial del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y con preferencia especial del 0,01 % en peso al 0,30 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene el activador de blanqueo. Pero en caso especiales se puede utilizar incluso una cantidad mayor del activador de blanqueo.

35 Se ha constatado de modo sorprendente que el efecto blanqueante de los catalizadores del grupo de las sales y de los complejos de metales de transición que intensifican dicho blanqueo puede potenciarse con la adición de copolímeros provistos de grupos ácido y modificados para que tengan carácter hidrófobo.

40 Es, pues, un objeto preferido de esta solicitud un producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contiene un blanqueante y además

45 a) un copolímero formado por:

i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,

50 ii) monómeros de la fórmula general $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-X-R}^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,

iii) eventualmente otros monómeros;

b) un tensoactivo no iónico de la fórmula general $\text{R}^1\text{-CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{AO})_w(\text{A}^1\text{O})_x(\text{A}^2\text{O})_y(\text{A}^3\text{O})_z\text{-R}^2$, en la que

55 - R^1 significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado,

- R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono,

- A, A¹, A² y A³ con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-, y

- "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0;

60 c) un citrato;

d) un activador de blanqueo elegido entre el grupo de las sales y los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo.

65 Algunas formulaciones ilustrativas de los productos preferidos para máquinas lavavajillas sin fosfatos se recogen en la tabla siguiente.

componente	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
citrato	5-60	10-55	15-50	15-50
percarbonato sódico	1-20	2-15	4-10	4-10
catalizador de blanqueo	0,01-3	0,02-2	0,02-2	0,02-1
copolímero ¹	0,1-30	0,5-25	1,0-20	1,0-20
tensioactivo no iónico ²	1-10	2-8	2-8	3-6
diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

¹ copolímero formado por:

- monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
- monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,
- eventualmente otros monómeros;

² tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que

- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado,
- R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono,
- A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-, y
- "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0

Los productos para máquinas lavavajillas preferidos según la invención contienen además un secuestrante (quelante), con preferencia el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o el ácido metilglicinadiacético (MGDA).

5 Los fosfonatos secuestrantes (quelantes), además del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, abarcan una serie de

compuestos distintos, por ejemplo el ácido dietilenotriaminopentametileno fosfónico (DTPMP). En esta solicitud son especialmente preferidos los hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante como sustancia portadora complementaria (cobuilder) el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se emplea con preferencia en forma de sal sódica; la sal disódica tiene un pH neutro y la sal tetrasódica tiene un pH básico (pH 9). Como aminoalcanosulfonatos se toman en consideración con preferencia el etileno-

10 diaminotetrametileno fosfonato (EDTMP), el dietilenotriaminopentametileno fosfonato (DTPMP) y sus homólogos superiores. Se emplean con preferencia en forma de sales sódicas de reacción neutra, por ejemplo como la sal sódica de EDTMP o como la sal hepta- y octa-sódica de DTPMP. Como sustancia portadora (builder) del grupo de

15 los fosfonatos se emplea con preferencia el HEDP. Los aminoalcanofosfonatos tienen además un marcado poder ligante de metales pesados. Por consiguiente puede ser preferido, en especial en el caso de que los productos contengan también blanqueantes, utilizar los aminoalcanofosfonatos, en especial el DTPMP, o emplear mezclas de los fosfonatos mencionados.

20 Un producto para máquinas lavavajillas preferido en el contexto de esta solicitud contiene uno o varios fosfonatos del grupo formado por:

- el ácido aminotri(metileno fosfónico) (ATMP) y/o sus sales;
- el ácido etilendiaminotetra(metileno fosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;
- 25 el ácido dietilenotriaminopenta(metileno fosfónico) (DTPMP) y/o sus sales;
- el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sus sales;
- el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o sus sales;
- el ácido hexametilendiaminotetra(metileno fosfónico) (HDTMP) y/o sus sales;
- 30 el ácido nitrilotri(metileno fosfónico) (NTMP) y/o sus sales.

Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas, que como fosfonatos contienen el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o el ácido dietilenotriaminopenta(metileno fosfónico) (DTPMP).

35 Obviamente, los productos para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener dos o más fosfonatos distintos. Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas, que, como fosfonatos, contienen no solo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) sino también el ácido dietilenotriaminopenta(metileno fosfónico) (DTPMP), situándose la proporción ponderal entre el HEDP y el DTPMP entre 20:1 y 1:20, con preferencia entre 15:1 y 1:15 y en especial entre 10:1 y 1:10.

40 En una forma preferida de ejecución de la presente invención, la porción ponderal del o de los fosfonatos dentro del peso total del producto para máquinas lavavajillas será menor que la porción ponderal del o de los polímeros a). Dicho de otro modo, son especialmente preferidos los productos cuya proporción entre la porción ponderal del polímero a) y la porción ponderal del fosfonato se sitúe entre 200:1 y 2:1, con preferencia entre 150:1 y 2:1, con

preferencia especial entre 100:1 y 2:1, con preferencia muy especial entre 80:1 y 3:1 y en especial entre 50:1 y 5:1.

La porción ponderal de estos secuestrantes (quelantes), en especial la suma de las porciones ponderales del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y del ácido metilglicinadiacético (MGDA) se situará con preferencia entre el 0,5 y el 14 % en peso, con preferencia entre el 1 y el 12 % en peso y en especial entre el 2 y el 8 % en peso.

Son preferidos según la invención los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen una sustancia portadora (builder), un blanqueante y además:

- 10 a) un copolímero formado por:
- i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
 - ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,
- 15 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que:
- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A significa un resto del grupo formado por -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂- y -CH₂-CH(CH₃) y
 - "w" adopta valores entre 1 y 120, con preferencia entre 10 y 80, en especial entre 20 y 40;
- 20 c) del 2 al 8 % en peso de un secuestrante del grupo del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y el ácido metilglicinadiacético.

25 Algunas formulaciones ilustrativas de los productos preferidos para máquinas lavavajillas sin fosfatos se recogen en la tabla siguiente.

componente	formulación 5 [% en peso]	formulación 6 [% en peso]	formulación 7 [% en peso]	formulación 8 [% en peso]
citrato	5-60	10-55	15-50	15-50
percarbonato sódico	1-20	2-15	4-10	4-10
fosfonato	2-8	2-8	2-8	2-8
copolímero ¹	0,1-30	0,5-25	1,0-20	1,0-20
tensioactivo no iónico ²	1-10	2-8	2-8	3-6
diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

¹ copolímero formado por:

- i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
- ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,
- iii) eventualmente otros monómeros;

² tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que

- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado,
- R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono,
- A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃), y
- "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0

Son también preferidos los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen una sustancia portadora, un blanqueante y además:

- 30 a) un copolímero formado por:
- i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
 - ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,
 - iii) polímeros provistos de grupos ácido sulfónico;
- 35 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que:
- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A significa un resto del grupo formado por -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂- y -CH₂-CH(CH₃) y
 - "w" adopta valores entre 1 y 120, con preferencia entre 10 y 80, en especial entre 20 y 40;
- 40 c) del 2 al 8 % en peso de un secuestrante del grupo del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y el ácido metilglicinadiacético.

diacético.

Son muy especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas que contienen:

- 5 a) un copolímero formado por:
- i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
- ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un
- 10 resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,
- b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que:
- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
- R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
- A significa un resto del grupo formado por -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂- y -CH₂-CH(CH₃) y
- 15 - "w" adopta valores entre 1 y 120, con preferencia entre 10 y 80, en especial entre 20 y 40;
- c) del 10 al 50 % en peso de citrato;
- d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico;
- e) del 2 al 8 % en peso de un secuestrante del grupo del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y el ácido metilglicina-diacético.
- 20

Además de los componentes descritos en párrafos anteriores, como son la sustancia portadora (builder), el blanqueante, el tensioactivo no iónico, el copolímero a) y los secuestrantes, los productos para máquinas lavavajillas preferidos contienen otros componentes, con preferencia sustancias activas del grupo de los polímeros, las enzimas, los

25 inhibidores de corrosión, las fragancias y los colorantes.

Pertencen al grupo de los polímeros detergentes y limpiadores por ejemplo los polímeros abrillantadores y/o los polímeros que tienen acción descalcificadora. En general pueden incorporarse polímeros no iónicos a los detergentes y productos de limpieza, pero también pueden incorporarse polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

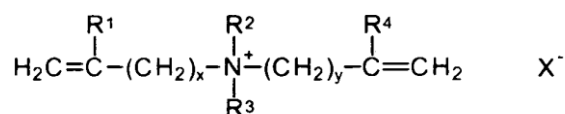
- 30 Son "polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención aquellos polímeros, que llevan una carga positiva en su molécula. Esta puede generarse por ejemplo por los grupos (alquil)amonio u otros grupos cargados positivamente existentes en la cadena del polímero. Los polímeros catiónicos especialmente preferidos proceden del grupo de los derivados de celulosa cuaternizada, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios, de los derivados de guar catiónicos, de las sales de dimetilalilamonio poliméricas y de sus copolímeros con ésteres y con amidas del ácido
- 35 acrílico y del ácido metacrílico, de los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de los aminoacrilatos y aminometacrilatos de dialquilo, de los copolímeros de vinilpirrolidona con cloruro de metoimidazolinio, de los polivinilalcoholes cuaternizados o de los polímeros que llevan las siguientes denominaciones INCI: Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

- 40 Son "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención los que además de presentar un grupo cargado positivamente en su cadena tienen también grupos o unidades de monómeros cargados negativamente.

Estos grupos pueden ser, por ejemplo, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

- 45 Los detergentes o productos de limpieza preferidos, en especial los productos preferidos para máquinas lavavajillas, se caracterizan porque contienen un polímero a), que tiene unidades monoméricas de la fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en la que cada resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 con independencia entre sí se elige entre hidrógeno, grupos hidroxil derivados, grupos alquilo C₁₋₃₀ lineales o ramificados, arilo, grupos alquilo C₁₋₃₀ lineales o ramificados, sustituidos por arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos provistos de heteroátomos que tienen por lo menos una carga
- 50 positiva sin que el nitrógeno esté cargado, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino que tiene carga positiva en el intervalo parcial de pH de 2 a 11, o las sales de los mismos, con la condición de que por lo menos un resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 tenga un grupo orgánico provisto de heteroátomo con por lo menos una carga positiva sin que el nitrógeno esté cargado, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino con una carga positiva.

- 55 Los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos en el contexto de la presente solicitud contienen como unidad monomérica un compuesto de la fórmula general

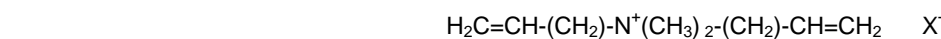


- 60 en la que R^1 y R^4 con independencia entre sí significan H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos

de carbono; R² y R³ con independencia entre sí significan un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, dichos restos alquilo pueden ser lineales o ramificados y tener de 1 a 6 átomos de carbono, siendo preferido el grupo metilo; "x" e "y" con independencia entre sí significan números enteros entre 1 y 3. X representa un contraión, con preferencia un contraión elegido entre el grupo formado por el cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato, meto-

5 sulfato, laurilsulfato, dodecibencenosulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas.

Los restos R¹ y R⁴ preferidos de la fórmula anterior se eligen entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH. Son especialmente preferidos los polímeros que contienen una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R¹ y R⁴ significan H, R² y R³ significan metilo y "x" e "y" son en cada caso el número 1. La unidad monomérica en cuestión de la fórmula



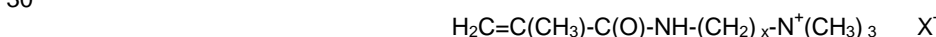
se denomina DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio), en el caso de que X⁻ = cloruro.

Otros polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen una unidad monomérica de la fórmula general



en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ con independencia entre sí significan un resto alquilo o hidroxialquilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 6 átomos de carbono, con preferencia un resto alquilo lineal o ramificado elegido entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH y x significa un número entero entre 1 y 6.

En el marco de la presente solicitud son especialmente preferidos los polímeros que poseen una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R¹ significa H y R², R³, R⁴ y R⁵ significan metilo y x significa el número 3. Las correspondientes unidades monoméricas de la fórmula



se denominan MAPTAC (cloruro de metilacrilamidopropiltrimetilamonio), en el caso de que X⁻ = cloruro.

35 Según la invención se emplean con preferencia los polímeros, que como unidades monoméricas contienen sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

Los polímeros anfóteros mencionados previamente no solo poseen grupos catiónicos, sino también grupos aniónicos o unidades monoméricas. Tales unidades monoméricas aniónicas proceden por ejemplo del grupo de los carboxilatos saturados o insaturados, lineales o ramificados, de los fosfonatos saturados o insaturados, lineales o ramificados, de los sulfatos saturados o insaturados, lineales o ramificados o de los sulfonatos saturados o insaturados, lineales o ramificados. Las unidades monoméricas preferidas son el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el ácido (dimetil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, por ejemplo el ácido aliloxibencenosulfónico y el ácido metalilsulfónicos o los ácidos alilfosfónicos.

Los polímeros anfóteros que pueden utilizarse con preferencia proceden 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 metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetil/metacrilato de alquilo así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, de ácidos carboxílicos insaturados derivatizados con cationes y eventualmente de otros monómeros iónicos y no iónicos.

Los polímeros bipolares (zwitteriónicos) que pueden utilizarse con preferencia proceden del grupo de los copolímeros del cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico y de sus sales alcalinas y amónicas, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico y sus sales alcalinas y amónicas y de los copolímeros de metacroiletilbetaína/metacrilato.

60 Son también preferidos los polímeros anfóteros que, además de uno o varios monómeros aniónicos, contienen como monómeros catiónicos el cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio y el cloruro de dimetil(dialil)-amonio.

Los polímeros anfóteros especialmente preferidos proceden del grupo de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros del cloruro de metacril-

amidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácidos alquil(met)acrílicos y sus sales alcalinas y amónicas. Son especialmente preferidos los polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros del cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico y de los copolímeros del cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácidos alquil(met)acrílicos así como sus sales alcalinas y amónicas.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la presente invención los polímeros están presentes en una forma previa a la formulación (confección). Para formular los polímeros es apropiado entre otros:

- el encapsulado de los polímeros mediante recubrimientos solubles en agua o dispersables en agua, con preferencia con polímeros naturales o sintéticos solubles en agua o dispersables en agua;
- el encapsulado de los polímeros con materiales de recubrimiento insolubles en agua, fusibles, con preferencia materiales de recubrimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o de las parafinas que tienen un punto de fusión superior a 30°C;
- la granulación simultánea de los polímeros con materiales soporte inertes, con preferencia con materiales soporte del grupo de las sustancias detergentes y limpiadoras, con preferencia especial del grupo de las sustancias soporte (builder) o sustancias soporte complementarias (cobuilder).

Los detergentes o productos de limpieza contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros mencionados previamente en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 10 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del producto de combinación. Pero en el marco de la presente solicitud se emplean con preferencia aquellos detergentes o productos de limpieza, cuya porción ponderal de polímeros catiónicos y/o anfóteros se sitúa entre el 0,01 y el 8 % en peso, con ventaja entre el 0,01 y el 6 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 4 % en peso, con preferencia especial entre el 0,01 y el 2 % en peso, en especial entre el 0,01 y el 1 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total del producto para máquinas lavavajillas.

Para incrementar la potencia detergente o limpiadora, los productos para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener también enzimas. Pertenecen a ellas en especial las proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como con preferencia sus mezclas. Estas enzimas en principio son de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para el uso en detergentes o productos de limpieza, que por lo tanto se emplean de modo preferido. Los productos de limpieza o detergentes contienen enzimas con preferencia en una cantidad total de 1×10^{-6} al 5 % en peso, referido a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse mediante métodos ya conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento del biuret.

Entre las proteasas son preferidas las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN' y Carlsberg y las formas de su evolución posterior, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7 que pertenecen al grupo de las subtilasas, pero que en sentido estricto no pertenecen al grupo de las subtilisinas.

Los ejemplos de amilasas que pueden utilizarse según la invención son las α -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, del *Aspergillus niger* y de *A. oryzae* así como los desarrollos ulteriores mejorados de las amilasas mencionadas previamente para el uso en productos de limpieza y detergentes. Por lo demás cabe destacar para esta finalidad la α -amilasa del *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrinoglucanotransferasa (CGTasa) del *B. agaradherens* (DSM 9948).

Otros ejemplos de enzimas que pueden utilizarse según la invención son las lipasas o cutinasas, en especial por sus actividades de descomposición de triglicéridos, pero también por generar perácidos "in situ" a partir de sus compuestos previos de síntesis. Pertenecen a ellas, por ejemplo, las lipasas derivadas inicialmente de la *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o sometidas a un desarrollo ulterior, en especial las que tienen la sustitución de aminoácidos D96L. Pueden utilizarse también, por ejemplo, las cutinasas que inicialmente se aislaron del *Fusarium solani pisi* y de la *Humicola insolens*. Pueden utilizarse también lipasas o cutinasas, cuyas enzimas de partida se aislaron inicialmente del *Pseudomonas mendocina* y del *Fusarium solani*.

Pueden utilizarse también enzimas comprendidas dentro del término hemicelulasas. Pertenecen a ellas por ejemplo las mananasas, xantanoliasas, pectinaliasas (= pectinasas), pectinaesterasas, pectatoliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululanasas y β -glucanasas.

Para incrementar el efecto blanqueante pueden utilizarse según la invención las oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como son las halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De modo más ventajoso pueden añadirse también con preferencia compuestos orgánicos, con especial aromáticos, que interaccionan con las enzimas, para

intensificar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (intensificadores) o para garantizar el flujo de electrones en el caso de darse potenciales redox muy distintos (mediadores) entre las enzimas oxidantes y las suciedades.

5 Las enzimas pueden utilizarse en cualquier forma ya establecida en el estado de la técnica. Pertenecen a estas formulaciones por ejemplo las preparaciones sólidas que se obtienen por granulación, extrusión o liofilización o, en especial, los detergentes líquidos o en forma de geles, las soluciones de las enzimas, con mayor ventaja presentadas en la forma más concentrada posible, con bajo contenido de agua y/o provistas de estabilizadores.

10 Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse para la forma de presentación sólida o líquida, por ejemplo por secado de atomización o por extrusión de la solución enzimática junto con un polímero con preferencia natural o bien incorporarse a una forma de presentación de tipo cápsula, por ejemplo aquellas, en las que las enzimas están ocluidas dentro de un gel solidificado, o en las cápsulas de tipo núcleo-cáscara, en las que el núcleo enzimático está forrado con una capa protectora de recubrimiento que es impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. En las capas de recubrimiento pueden alojarse también los ingredientes activos adicionales, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Este tipo de cápsulas se fabrican por métodos de por sí conocidos, por ejemplo por granulación de agitación o en tambor o por procesos de lecho fluidizado. De modo ventajoso, estos granulados soltarán poco polvillo, por ejemplo gracias a la aplicación de filmógenos poliméricos, y serán estables al almacenaje gracias al recubrimiento.

20 También es posible formular (confeccionar) dos o más enzimas a la vez, de modo que un solo granulado posea varias actividades enzimáticas.

25 Una proteína y/o enzima puede protegerse en especial durante el almacenaje contra el deterioro causado por ejemplo por la inactivación, la desnaturalización o la descomposición debidas por ejemplo a factores físicos, a la oxidación o la descomposición proteolítica. En la obtención microbiana de las proteínas y/o las enzimas es preferida en especial la inhibición de la proteólisis, sobre todo cuando los productos también contienen proteasas. Los detergentes o productos de limpieza pueden contener estabilizadores para esta finalidad; la preparación de tales productos constituye una forma de ejecución preferida de la presente invención.

30 Se emplean con preferencia una o varias enzimas y/o formulaciones enzimáticas, con preferencia formulaciones sólidas de proteasas y/o formulaciones sólidas de amilasas, en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 5 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 5 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene las enzimas.

35 Algunas formulaciones ilustrativas de los productos preferidos para máquinas lavavajillas sin fosfatos se recogen en las tablas siguientes.

componente	formulación 9 [% en peso]	formulación 10 [% en peso]	formulación 11 [% en peso]	formulación 12 [% en peso]
citrato	5-60	10-55	15-50	15-50
percarbonato sódico	1-20	2-15	4-10	4-10
enzima	0,1-6	0,2-5	0,4-5	0,4-5
copolímero ¹	0,1-30	0,5-25	1,0-20	1,0-20
tensioactivo no iónico ²	1-10	2-8	2-8	3-6
diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
componente	formulación 13 [% en peso]	formulación 14 [% en peso]	formulación 15 [% en peso]	formulación 16 [% en peso]
citrato	5-60	10-55	15-50	15-50
carbonato/hidrogenocarbonato	2-40	2-40	2-40	2-40
silicato	0-15	0-15	0-15	0,1-10
fosfonato	0-14	0-14	0-14	2-8
percarbonato sódico	1-20	2-15	4-10	4-10
catalizador de blanqueo	0,01-3	0,02-2	0,02-2	0,02-1
copolímero ¹	0,1-30	0,5-25	1,0-20	1,0-20
tensioactivo no iónico ²	1-10	2-8	2-8	3-6
enzima	0,1-6	0,2-5	0,4-5	0,4-5
diversos	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
¹ copolímero formado por:				
i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,				
ii) monómeros de la fórmula general R ¹ (R ²)C=C(R ³)-X-R ⁴ , en la que de R ¹ a R ³ con independencia entre sí significan -H, -CH ₃ o -C ₂ H ₅ , X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH ₂ -, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R ⁴ es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,				
iii) eventualmente otros monómeros;				

² tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que

- R^1 significa un resto alquilo o alquenilo C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado,
- R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono,
- A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$, y
- "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0

Son, pues, muy especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contienen una sustancia portadora (builder), un blanqueante y además:

- 5 a) un copolímero formado por:
- i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
 - ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan $-H$, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre $-CH_2-$, $-C(O)O-$ y $-C(O)-NH-$, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;
- 10 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que
- R^1 significa un resto alquilo o alquenilo C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado,
 - R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono,
 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$, y
 - "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0;
- 15 c) del 1,0 al 6 % en peso de una enzima.

Son muy especialmente preferidos en particular los productos para máquinas lavavajillas, que contienen:

- 20 a) un copolímero formado por:
- i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
 - ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan $-H$, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre $-CH_2-$, $-C(O)O-$ y $-C(O)-NH-$, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono;
- 25 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que:
- R^1 significa un resto alquilo o alquenilo C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A significa un resto del grupo formado por $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$ y $-CH_2-CH(CH_3)$ y
 - "w" adopta valores entre 1 y 120, con preferencia entre 10 y 80, en especial entre 20 y 40;
- 30 c) del 10 al 50 % en peso de citrato;
- d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico;
- 35 e) del 2 al 8 % en peso de un secuestrante del grupo del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y el ácido metilglicina-diacético; y
- f) del 1,0 al 6 % en peso de una enzima.

Los inhibidores de la corrosión del vidrio impiden la aparición de turbideces, estrías (ráfagas) y rayaduras, pero también el irisado de la superficie de los vidrios que se limpian mecánicamente. Los inhibidores preferidos de la corrosión del vidrio proceden del grupo de las sales de magnesio y/o de cinc y/o de los complejos de magnesio y/o de cinc.

El espectro de las sales de cinc preferidas, en particular de ácidos orgánicos, con preferencia especial de ácidos carboxílicos orgánicos, abarca desde las sales, que son difícilmente solubles o insolubles en agua, es decir, que tienen una solubilidad inferior a 100 mg/l, con preferencia inferior a 10 mg/l, en especial inferior a 0,01 mg/l, hasta las sales que tienen una solubilidad en agua superior a 100 mg/l, con preferencia superior a 500 mg/l, con preferencia especial superior a 1 g/l y en especial superior a 5 g/l (todas las solubilidades se determinan en una temperatura del agua de 20°C). Pertenecen al primer grupo de sales de cinc por ejemplo el citrato de cinc, el oleato de cinc y el estearato de cinc; pertenecen al grupo de las sales de cinc solubles por ejemplo el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

Como inhibidor de la corrosión del vidrio se emplea con preferencia especial por lo menos una sal de cinc de un ácido carboxílico orgánico, con preferencia especial una sal de cinc del grupo del estearato de cinc, el oleato de cinc, el gluconato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y/o el citrato de cinc. Son también preferidos el ricinoleato de cinc, el abietato de cinc y el oxalato de cinc.

En el contexto de la presente invención, el contenido de sales de cinc dentro de los detergentes o productos de limpieza se situará con ventaja entre el 0,1 y el 5 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 4 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 3 % en peso, o bien el contenido de cinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) se situará

entre el 0,01 y el 1 % en peso, con preferencia entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en especial entre el 0,04 y el 0,5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto provisto del inhibidor de la corrosión del vidrio.

5 Los inhibidores de corrosión sirven para proteger la vajilla o incluso la máquina lavadora, teniendo una importancia especial para el sector de las máquinas lavavajillas los productos de protección de la plata. Pueden utilizarse para ello las sustancias ya conocidas del estado de la técnica. En general pueden utilizarse agentes de protección de la plata elegidos sobre todo entre el grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales y complejos de metales de transición. Se emplearán con preferencia especial el benzotriazol y/o los alquilaminotriazoles. Según la invención se emplean con preferencia los 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles o sus sales fisiológicamente compatibles, empleándose dichas sustancias con preferencia especial en una concentración del 0,001 al 10 % en peso, con preferencia del 0,0025 al 2 % en peso, con preferencia especial del 0,01 al 0,04 % en peso.

15 Para facilitar la desintegración de los artículos moldeados prefabricados es posible incorporar a estos productos los auxiliares desintegrantes, también llamados "explosivos" de tabletas, con el fin de abreviar el período de descomposición.

20 Estas sustancias, que se denominan "explosivas" por su efecto, aumentan de volumen cuando hay penetración del agua, con lo cual por un lado aumenta su propio volumen (hinchamiento) y por otro lado puede tener lugar una liberación de gases y la consiguiente presión, que descompone la tableta en partículas pequeñas. Son desintegrantes ya conocidos de antiguo por ejemplo los sistemas carbonato/ácido cítrico, pero pueden utilizarse también otros ácidos orgánicos. Son auxiliares desintegrantes hinchantes por ejemplo los polímeros sintéticos del tipo polivinilpirrolidona (PVP), los polímeros naturales o los productos naturales modificados, por ejemplo la celulosa, el almidón y sus derivados, los alginatos y los derivados de caseína.

25 Se emplean con preferencia auxiliares desintegrantes en cantidades el 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene el auxiliar desintegrante.

30 Como desintegrantes preferidos se emplean los desintegrantes basados en celulosa, de modo que los detergentes o productos de limpieza preferidos contengan un desintegrante basado en celulosa en cantidades del 0,5 al 25 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso. La celulosa empleada como auxiliar desintegrantes se utiliza con preferencia no en forma finamente dividida, sino que antes de su incorporan a las mezclas previas a prensar se convierte en una forma más grosera, por ejemplo se granula o se compacta. Los tamaños de partícula de tales desintegrantes suelen ser superiores a 200 µm, situándose con preferencia por lo menos en un 90 % en peso entre 300 y 1600 µm y en especial por lo menos en un 90 % en peso entre 400 y 1200 µm.

40 Los auxiliares desintegrantes preferidos, basados con preferencia en celulosa, con preferencia en forma granulada, cogranulada o compactada, están presentes en los productos para máquinas lavavajillas en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso, porcentaje referido en cada caso al producto que contiene a dicho desintegrante.

45 Según la invención pueden utilizarse también con preferencia sistemas efervescentes que generan gases como auxiliares desintegrantes de tabletas. El sistema efervescente generador de gases puede estar formado por una sola sustancia, que libere un gas cuando entra en contacto con el agua. Entre estos compuestos cabe mencionar en especial al peróxido magnésico, que en contacto con el agua libera oxígeno. Pero los sistemas efervescentes preferidos están formados por lo menos por dos componentes, que reaccionan entre sí formando un gas, están formados por ejemplo por un carbonato alcalino y/o hidrogenocarbonato alcalino y un agente acidificante, que es apropiado para liberar dióxido de carbono a partir de las sales alcalinas que se hallan en solución acuosa. Como agentes acidificantes, que liberan dióxido de carbono a partir de sales alcalinas en solución acuosa, pueden utilizarse por ejemplo el ácido bórico y los hidrogenosulfatos alcalinos, dihidrogenofosfatos alcalinos y otras sales inorgánicas. De todos modos se emplean con preferencia los acidificantes orgánicos, siendo especialmente preferido el ácido cítrico.

50 Son preferidos los acidificantes para un sistema efervescente elegidos entre el grupo de los ácidos di-, tri- y oligo-carboxílicos orgánicos y sus mezclas.

60 Como fragancias o aceites esenciales pueden utilizarse en el contexto de la presente invención los compuestos aromáticos individuales, p.ej. los productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Sin embargo se emplean con preferencia las mezclas de diversas fragancias, que en su conjunto generan una nota aromática atractiva. Estos aceites esenciales pueden contener mezclas de fragancias naturales, por ejemplo las que pueden obtenerse de fuentes vegetales, p.ej. las esencias de pino, de limón, de jazmín, de pachulí, de rosa o de ilang-ilang.

65 Las fragancias pueden procesarse directamente, pero puede ser también ventajoso incorporar las fragancias a

sustratos, que, por su liberación más lenta del aroma, permiten disfrutar durante más tiempo de dicha fragancia. Como sustratos de este tipo han dado buenos resultados por ejemplo las ciclodextrinas, además los complejos de ciclodextrina-perfume pueden recubrirse con otros auxiliares adicionales.

5 Los colorantes preferidos, cuya elección no plantea problemas a los expertos, poseen una gran estabilidad al almacenaje, inercia (estabilidad) frente a los demás componentes del producto para máquinas lavavajillas, estabilidad a la luz y no presentan una sustantividad acusada con respecto a los sustratos que se van a tratar con los productos provistos de colorantes, por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica, vajillas de plástico, de modo que no colorean a estos sustratos.

10 Los productos para máquinas lavavajillas de la invención pueden formularse en forma sólida o líquida y suministrarse por ejemplo en forma de combinación de formas de presentación sólida y líquida.

15 Como formas de presentación sólidas son indicadas en especial los polvos, los materiales granulados, extrusionados y compactados, en particular las tabletas. Las formas de presentación líquidas basadas en agua y/o disolventes orgánicos pueden presentarse espesadas, en forma de geles.

20 Los productos de la invención pueden formularse (confeccionarse) como productos monofásicos o polifásicos. Son preferidos en especial los productos para máquinas lavavajillas que tienen una, dos, tres o cuatro fases. Son especialmente preferidos los productos para máquinas lavavajillas caracterizados por estar presentes en forma de unidad de dosificación prefabricada, formada por dos o más fases.

25 Las fases individuales de los productos polifásicos pueden tener los mismos estados de agregación o estados diferentes. Son preferidos en especial los productos para máquinas lavavajillas, que tienen por lo menos dos fases sólidas distintas y/o por lo menos dos fases líquidas y/o por lo menos una fase sólida y por lo menos una fase líquida.

30 Los productos para máquinas lavavajillas de la invención se formulación previamente con preferencia en forma de unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación incluyen con preferencia la cantidad necesaria de sustancias activas detergentes o limpiadoras que se necesitan para el proceso de lavado. Las unidades de dosificación preferidas tienen un peso comprendido entre 12 y 30 g, con preferencia entre 14 y 26 g y en especial entre 15 y 22 g.

35 El volumen de las unidades de dosificación recién nombradas y su forma tridimensional se elige con preferencia especial de modo que quede garantizada la dosificabilidad de las unidades preformuladas a través de las cubetas de dosificación de una máquina lavavajillas. El volumen de la unidad de dosificación se sitúa, pues, con ventaja entre 10 y 35 ml, con preferencia entre 12 y 30 ml y en especial entre 15 y 25 ml.

40 Los productos para máquinas lavavajillas de la invención, en especial las unidades de dosificación preformuladas tienen con preferencia especial una cubierta (forro) soluble en agua.

45 Es también objeto de la presente solicitud un procedimiento de lavado de una vajilla realizado en una máquina lavavajillas empleando los productos para máquinas lavavajillas de la invención, dichos productos para máquinas lavavajillas se dosifican a la cámara interior de la máquina con preferencia en el curso del programa de lavado, antes de iniciar el paso principal de lavado o en el curso del paso principal de lavado. La dosificación o la introducción del producto de la invención en el interior de la cámara de la máquina puede realizarse manualmente, pero dicho producto se dosificación con preferencia mediante la cubeta de la máquina. En el curso del proceso de lavado no se dosifica con preferencia ningún otro descalcificador adicional ni ningún otro abrillantador adicional a la cámara interior de la máquina lavavajillas.

50 Tal como se ha indicado en la introducción, los productos para máquinas lavavajillas de la invención se caracterizan por un mejor abrillantado que los convencionales. La utilización de un producto para máquinas lavavajillas de la invención como abrillantador en los lavados de vajillas realizados a máquina es, pues, otro objeto de la presente solicitud.

55 Ejemplos

60 En un primer ensayo de lavado se introduce una vajilla sucia en una máquina y se lava con 21 g de un producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos E2 o con 21 g del producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos E1, siendo la dureza del agua de 21°dH (grados alemanes de dureza).

Las composiciones de los productos para máquinas lavavajillas empleados se recogen en la tabla siguiente.

ES 2 396 568 T3

materia prima	E1	E2
citrato	23	23
MGDA	8,0	8,0
copolímero ¹	12,0	12,0
HEDP	2,0	2,0
sosa	28,0	28,0
percarbonato sódico	10,0	10,0
TAED	2,4	2,4
proteasa	2,0	2,0
amilasa	1,8	1,8
tensioactivo no iónico ²	5,0	--
tensioactivo no iónico ³	--	5,0
diversos	hasta 100	hasta 100

¹ copolímero modificado para que tenga carácter hidrófobo
² alcohol graso polialcoxilado de la fórmula general (alcohol graso C₁₂₋₁₈)-(EO)₁₋₆-(PO)₁₋₆-(EO)₁₋₆-(PO)₁₋₆-OH
³ hidroxietéer mixto de la fórmula general C₆₋₂₄-CH(OH)CH₂O-(EO)₂₀₋₁₂₀-C₂₋₂₆

El aspecto general de la vajilla lavada se evalúa con arreglo a la puntuación que se indica seguidamente. Los resultados se puntúan del modo indicado en la tabla siguiente (los valores indicados son promedios de los valores de 3 tres ensayos).

5

	E1	E2
resultado del lavado	8,0	8,2
resultado del abrillantado	vidrio 1,0 acero inoxidable 2,2 plástico 3,2	vidrio 8,0 acero inoxidable 9,0 plástico 6,3

Puntuación del lavado: de 10 = no se observa suciedad; a 0 = mucha suciedad (valores promedio obtenidos con siete suciedades estándar)

Puntuación del abrillantado: de 10 = no se forman gotas; a 0 = intensa formación de gotas.

10

REIVINDICACIONES

1. Producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos, que contiene una sustancia portadora (builder), un blanqueante y además:
- 5 a) un copolímero formado por:
- monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
 - monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,
 - eventualmente otros monómeros,
- 10 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, en la que
- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y
 - "w", "x", "y" y "z" adoptan valores entre 0,5 y 120, pudiendo "x", "y" y/o "z" ser también 0.
- 15 2. Producto para máquinas lavavajillas según la reivindicación 1, caracterizado porque la porción ponderal del copolímero a) se sitúa entre el 4 y el 18 % en peso, con preferencia entre el 6 y el 15 % en peso y en especial entre el 6 y el 12 % en peso.
- 20 3. Producto para máquinas lavavajillas sin fosfatos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero a) contiene como monómeros iii) a monómeros provistos de grupos ácido sulfónico.
- 25 4. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la porción ponderal del tensioactivo no iónico b) se sitúa entre el 1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 2 y el 8 % en peso y en especial entre el 3 y el 6 % en peso.
- 30 5. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tensioactivo no iónico b) tiene la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que:
- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A significa un resto del grupo formado por -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂ y -CH₂-CH(CH₃) y
 - "w" adopta valores entre 1 y 120, con preferencia entre 10 y 80, en especial entre 20 y 40.
- 35 6. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene del 5 al 60 % en peso, con preferencia del 10 al 50 % en peso y en especial del 15 al 40 % en peso de citrato.
- 40 7. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en especial del 4 al 12 % en peso de percarbonato sódico.
- 45 8. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene además un secuestrante (quelante), con preferencia el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y/o el ácido metilglicina-diacético.
- 50 9. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene:
- 55 a) un copolímero formado por:
- monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
 - monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,
- 60 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que:
- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;
 - R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono;
 - A significa un resto del grupo formado por -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂ y -CH₂-CH(CH₃) y
 - "w" adopta valores entre 1 y 120, con preferencia entre 10 y 80, en especial entre 20 y 40;
- 65 c) del 10 al 50 % en peso de citrato;
- d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico;
- e) del 2 al 8 % en peso de un secuestrante del grupo del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y el ácido metilglicina-diacético.

10. Producto para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene:

a) un copolímero formado por:

- 5 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos mono- o poliinsaturados,
 ii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 es un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, de 2 a 22 átomos de carbono o un resto hidrocarburo insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono,

10 b) un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que:

- R^1 significa un resto alquilo o alqueno C_{6-24} saturado o mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado;

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

- A significa un resto del grupo formado por -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂- y -CH₂-CH(CH₃) y

- "w" adopta valores entre 1 y 120, con preferencia entre 10 y 80, en especial entre 20 y 40;

15 c) del 10 al 50 % en peso de citrato;

d) del 2 al 15 % en peso de percarbonato sódico;

e) del 2 al 8 % en peso de un secuestrante del grupo del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y el ácido metilglicina-diacético;

f) del 1,0 al 6 % en peso de una enzima.

20

11. Procedimiento para lavar vajillas en una máquina empleando los productos para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones de 1 a 10.

25

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque en el curso del proceso de lavado no se dosifica ningún descalcificador adicional ni ningún abrillantador adicional a la cámara interior de la máquina lavavajillas.