

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 849 185**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2011 PCT/EP2011/058159**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2011 WO11151189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011 E 11720122 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020 EP 2576749**

54 Título: **Detergentes en forma compactada para lavar vajilla**

30 Prioridad:

02.06.2010 DE 102010029626

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

16.08.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EITING, THOMAS;
SENDOR-MÜLLER, DOROTA;
ZIPFEL, JOHANNES;
KESSLER, ARND;
BASTIGKEIT, THORSTEN;
NITSCH, CHRISTIAN;
BLANK, VOLKER y
BENDA, KONSTANTIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 849 185 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 en forma compactada para lavar vajilla

- 5 La presente solicitud describe detergentes para lavavajillas automáticos, que están disponibles como cuerpos moldeados, así como procedimientos para lavar vajilla a máquina mediante el uso de estos detergentes para lavavajillas automático, como también el uso de estos detergentes para lavavajillas automático para eliminar suciedad durante el lavado de vajilla a máquina.
- 10 Los detergentes para lavar platos están a disposición de los consumidores en una variedad de formas. Además de los detergentes líquidos tradicionales para lavar platos a mano, la difusión de los lavavajillas domésticos ha hecho que los detergentes para lavavajillas automáticos sean particularmente importantes. Estos detergentes para lavavajillas automáticos se suelen ofrecer a los consumidores en forma sólida, por ejemplo, en polvo o en tabletas, pero cada vez más también en forma líquida.
- 15 Uno de los principales objetivos de los fabricantes de detergentes para lavavajilla automático es mejorar el rendimiento de limpieza y enjuague de estos detergentes. Recientemente, se ha prestado una especial atención al rendimiento de limpieza y enjuague en ciclos de limpieza de baja temperatura o en ciclos de limpieza con un consumo reducido de agua.
- 20 Esta solicitud se basó en el objetivo de proporcionar un detergente para lavavajilla automático con mejores propiedades de limpieza y/o de secado, debiendo lograrse estas mejores propiedades de limpieza y/o secado, en particular, en ciclos de limpieza a baja temperatura, en particular en procesos de limpieza con temperaturas del líquido de lavado de 50°C o inferiores, y/o en procesos de limpieza de corta duración, en particular, en procesos de limpieza que duran menos de 60 minutos. Las propiedades de limpieza mejoradas deben lograrse especialmente con respecto a las suciedades blanqueables, especialmente las de té.
- 25 Los detergentes para lavavajillas automáticos que contienen catalizadores blanqueadores a base de cobalto y polivinilpirrolidona reticulada se dan a conocer en el documento de divulgación US 2002/0160930 A1.
- 30 Las sales de metales de transición o los complejos de metales de transición que mejoran el blanqueo como catalizadores de blanqueo se describen en el documento de divulgación DE 10 2007 059 968 A1.
- Esta tarea fue resuelta por un cuerpo moldeado que contiene partículas de polivinilpirrolidona, así como al menos un catalizador de blanqueo.
- 35 Un primer objeto de la presente invención es, por lo tanto, composiciones para el lavado de vajilla en forma de un cuerpo moldeado, en particular un compacto, en particular, una tableta, caracterizadas porque comprenden partículas de polivinilpirrolidona y al menos un catalizador de blanqueo. Las partículas de polivinilpirrolidona (PVP) tienen un diámetro medio de partícula de 100 a 150 nm y consisten preferentemente en polivinilpirrolidona reticulada. Como catalizadores de blanqueo se usan un complejo de manganeso con los ligandos macromoleculares 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclonoanano (TACN) y/o 2-metil-1,4,7-trimetil-triazaciclonoanano (Me/Me-TACN), seleccionados de [Mn^{III}]₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(TACN)₂(ClO₄)₂, [Mn^{III}Mn^{IV}](μ-O)₂(μ-OAc)₁(TACN)₂(BPh₄)₂, [Mn^{IV}]₄(μ-O)₆(TACN)₄(ClO₄)₄, [Mn^{III}]₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂(ClO₄)₂, [Mn^{III}Mn^{IV}](μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂(ClO₄)₃, [Mn^{IV}]₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂(PF₆)₂ y [Mn^{IV}]₂(μ-O)₃(Me/Me-TACN)₂(PF₆)₂.
- 40 Otro objeto de la presente invención es también un procedimiento de lavado de vajilla a máquina mediante el uso de los cuerpos moldeados antes mencionados. El proceso de lavado de vajilla se realiza preferentemente a una temperatura del líquido de lavado por debajo de 60°C, preferiblemente por debajo de 50°C. En una realización preferente, el proceso de lavado de vajilla dura un máximo de 90 minutos, en particular, como máximo 75 minutos, especialmente preferente un máximo de 60 minutos. En las realizaciones especiales, el proceso de lavado de platos insume un máximo de 50, 40 o 30 minutos.
- 45 Otro objeto de la presente invención es también un procedimiento de lavado en lavavajillas utilizando los antes mencionados cuerpos moldeados para mejorar la eliminación, en particular, de las suciedades blanqueables, en particular las suciedades de té.
- 50 La presente solicitud tiene por objeto composiciones para el lavado de vajilla a máquina. Según la presente solicitud, las composiciones para el lavado de vajilla a máquina son composiciones que pueden utilizarse para limpiar la vajilla sucia en un proceso de lavado a máquina. Esto distingue a las composiciones para el lavado de vajilla a máquina según la invención de, por ejemplo, los abrillantadores para máquinas, que siempre se utilizan en combinación con las composiciones para el lavado de vajilla a máquina y no tienen un efecto limpiador propio.
- 60

5 Las composiciones para el lavado de vajilla a máquina según la invención se presentan en forma de un cuerpo moldeado, preferentemente un compacto, especialmente una tableta. Sin embargo, también pueden estar presentes en combinación con otras formas de oferta, en particular en combinación con formas sólidas de oferta como polvos, gránulos o extruidos, o en combinación con formas líquidas de oferta a base de agua y/o disolventes orgánicos.

10 Los agentes según la invención pueden constituirse como productos monofásicos o multifásicos. En particular, se prefieren las composiciones de lavado a máquina con una, dos, tres o cuatro fases. Se prefieren especialmente las composiciones para el lavado de vajilla a máquina, caracterizadas por presentarse en forma de unidad de dosificación prefabricada con dos o más fases. En particular, se prefieren los comprimidos bifásicos o multifásicos, por ejemplo, los comprimidos bicapa, en particular los comprimidos bicapa con una cubeta y un cuerpo moldeado situado en la cubeta.

15 Las composiciones para el lavado de vajilla a máquina según la invención están preferentemente preensambladas en unidades de dosificación.

Preferentemente, estos dosificadores comprenden la cantidad de sustancias activas de lavado o limpieza necesarias para un ciclo de limpieza. Las unidades de dosificación preferidas tienen un peso entre 12 y 30 g, preferiblemente entre 14 y 26 g y, en particular, entre 15 y 22 g.

20 El volumen de las unidades de dosificación mencionadas, así como su forma espacial, se seleccionan con especial preferencia de manera que se garantice que las unidades prefabricadas puedan ser dosificadas a través de la cámara de dosificación de un lavavajillas. Por lo tanto, el volumen de la unidad de dosificación está preferiblemente entre 10 y 35 ml, preferiblemente entre 12 y 30 ml y, en particular, entre 15 y 25 ml.

25 Las composiciones para el lavado de vajilla a máquina según la invención, en particular los dosificadores prefabricados, tienen con especial preferencia un revestimiento soluble en agua.

30 Los artículos conformados según la invención contienen partículas de polivinilpirrolidona. Entre otras cosas, estas partículas facilitan la desintegración de los cuerpos conformados y, en este sentido, sirven como adyuvantes a la desintegración o agentes desintegradores de comprimidos. Además, sin embargo, se ha encontrado que la combinación de las partículas de polivinilpirrolidona con polímeros aniónicos también ha mejorado el rendimiento de limpieza de las composiciones de limpieza según la invención. A este respecto, la función de las partículas de PVP no se limita únicamente a facilitar la desintegración de los artículos moldeados.

35 Según la invención, se ha encontrado que es particularmente ventajoso utilizar partículas de polivinilpirrolidona con un diámetro medio de partícula de 100 a 150 μm , en particular, con un diámetro medio de partícula de 110 a 130 μm .

40 En el contexto de la presente invención, la expresión "diámetro medio de la partícula" o "diámetro medio" significa el diámetro medio del volumen de la partícula D_{50} que puede ser determinado por métodos convencionales. El promedio de volumen del diámetro de las partículas D_{50} es el punto en la distribución del tamaño de las partículas en el que el 50 % del volumen de las partículas tiene un diámetro menor y el 50 % del volumen de las partículas tiene un diámetro mayor. Los diámetros medios de las partículas pueden determinarse, en particular, mediante la dispersión dinámica de la luz, que suele llevarse a cabo en suspensiones diluidas que contienen, por ejemplo, de 0,01 a 1 % en peso de cápsulas.

45 Las partículas de PVP no solo presentan un diámetro medio de partículas de 100 a 150 μm , en particular, de 110 a 130 μm , sino que el tamaño de las partículas utilizadas preferentemente se encuentra completamente dentro de los intervalos especificados. Esto se garantiza mediante el uso de fracciones de tamaño de partículas con los tamaños de partículas especificados, que pueden obtenerse mediante un proceso de selección.

50 La producción de los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, en particular, las tabletas de agente limpiador, se realiza preferentemente en la forma conocida por el experto al comprimir las sustancias de partida de las partículas. Para producir las tabletas, la premezcla se comprime en una llamada matriz entre dos punzones para formar un comprimido sólido. Este proceso, que en lo sucesivo se denominará "tableteo", se divide en cuatro etapas: dosificación, compresión (deformación elástica), deformación plástica y expulsión. El proceso de tableteo se realiza preferentemente en las llamadas prensas rotativas.

60 Al producir la tableta con prensas rotativas, se ha demostrado que es ventajoso realizar la tableta con las menores fluctuaciones de peso posibles de la tableta. De esta manera, las fluctuaciones de la dureza de la tableta también pueden reducirse. La minimización de las fluctuaciones de peso se puede lograr de la siguiente manera:

- uso de insertos de plástico con bajas tolerancias de espesor

- reducido número de revoluciones del rotor
 - grandes zapatas de relleno
 - ajuste de la velocidad de la hoja de la zapata de llenado a la velocidad del rotor
 - zapata de relleno con altura de polvo constante
- 5 - desacoplamiento de la zapata de llenado y el alimentador de polvo

Los ingredientes destinados a la tableta pueden introducirse en la matriz en forma de una premezcla de partículas comunes al mismo tiempo o en forma de polvos o gránulos individuales y separados en momentos diferentes o simultáneamente, por lo que se prefiere la dosificación de una premezcla de partículas ya preparada.

10 De acuerdo con la invención, se encontró sorprendentemente que los gránulos usados para la producción de cuerpos moldeados pueden ser prensados particularmente bien. Así, aplicando preferentemente una fuerza de prensado de 40 a 65 kN, especialmente preferentemente de 48 a 60 kN, se pueden obtener compactas con una dureza en el rango de 150 a 250 N, especialmente en el rango de 200 a 230 N, que además presentan un comportamiento de goteo particularmente bueno. Así pues, los gránulos pueden ser prensados preferentemente con una fuerza de prensado relativamente baja para formar productos compactos con una dureza relativamente alta, que también muestran preferentemente muy buenas propiedades de flujo. Por el contrario, es ventajoso que se requiera una fuerza de presión menor para producir productos compactos de menor dureza que para los compactos convencionales.

20 Otro objeto particularmente preferido de la invención es por lo tanto también un cuerpo moldeado, en particular, un cuerpo compactado, en particular, una tableta de limpieza, que contiene una mezcla de partículas de polivinilpirrolidona reticuladas con un diámetro medio de partícula de 100 a 150 μm , en particular, de 110 a 130 μm , que contiene al menos un copolímero aniónico seleccionado de ácidos policarboxílicos copoliméricos y ácidos polisulfónicos copoliméricos y que poliméricos preferentemente exhiben un comportamiento de flujo particularmente bueno.

25 Las partículas de PVP reticuladas están contenidas en composiciones según la invención preferentemente en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, en particular en una cantidad de 0,2 a 3 % en peso, ante todo en una cantidad de 0,3 a 1,8 % en peso.

30 El efecto de los agentes desintegrantes suele ser que aumentan su volumen con el ingreso de agua, por lo que por un lado aumenta su propio volumen (hinchazón), pero por otro lado también puede generarse una presión por la liberación de gases, lo que produce que la tableta se rompa en partículas más pequeñas. Además de las partículas de PVP, otros desintegrantes también pueden estar contenidos en cuerpos moldeados según la invención, por ejemplo, sistemas de carbonato/ácido cítrico o carbonato en combinación con otros ácidos orgánicos, polímeros sintéticos o polímeros naturales o sustancias naturales modificadas como la celulosa y el almidón y sus derivados, así como alginatos o derivados de la caseína. Además, los sistemas de duchas que generan gas también pueden utilizarse como otros agentes desintegrantes. Los sistemas de ducha preferidos consisten en al menos dos componentes que reaccionan entre sí para formar gas, por ejemplo, carbonato de metal alcalino y/o carbonato de hidrógeno y un agente acidificante que es adecuado para liberar dióxido de carbono de las sales de metal alcalino en solución acuosa. Un agente acidificante que libera dióxido de carbono de las sales metálicas alcalinas en solución acuosa es, por ejemplo, el ácido cítrico.

45 Los demás adyuvantes de desintegración, si se utilizan, se emplearán preferentemente en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 5 % en peso y, en particular, del 0,5 al 2 % en peso, basándose en cada caso en el peso total del agente que contiene el adyuvante de desintegración.

En una forma de realización preferente, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención no contienen más adyuvantes de desintegración que las partículas de PVP.

50 Las composiciones para el lavado de vajilla a máquina según la invención contienen al menos un catalizador de blanqueo como componente adicional. Estas sustancias son sales de metales de transición que mejoran el blanqueo o complejos de metales de transición como, por ejemplo, complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru- o Mo-salen o complejos de carbonilo. Los complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- y Cu con ligandos trípodas que contienen N, así como los complejos amínicos de Co-, Fe-, Cu- y Ru- también son útiles como catalizadores de blanqueo.

55 Con especial preferencia, se utilizan complejos de manganeso en estado de oxidación II, III, IV o V, que contienen preferentemente uno o varios ligandos macrociclónicos con funciones donantes N, NR, PR, O y/o S. Según la invención, se utilizan ligandos que tienen funciones de donantes de nitrógeno. Es particularmente preferible utilizar catalizador(es) de blanqueo en las composiciones según la invención, que contienen como ligandos macromoleculares 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). De acuerdo con la invención se usan como catalizador de blanqueo un complejo de manganeso como los ligandos macromoleculares

1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclonoanano (TACN) y/o 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/Me-TACN), seleccionados de $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\text{m-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

5

Los detergentes para lavavajillas automáticos, caracterizados porque comprenden además un catalizador de blanqueo seleccionado del grupo de sales metálicas de transición blanqueadoras y complejos de metales de transición, preferentemente del grupo de los complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me₃-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me₄-TACN), son preferentes de acuerdo con la invención, ya que los catalizadores de blanqueo mencionados, en particular, pueden mejorar significativamente el resultado de la limpieza.

10

Los complejos de metales de transición que mejoran el blanqueo mencionados anteriormente, en particular, con los átomos centrales Mn y Co, se utilizan en cantidades habituales, preferentemente en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en particular del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y particularmente preferente del 0,01 % en peso al 0,30 % en peso, en cada caso en función del peso total de los agentes que contienen el catalizador de blanqueo. Pero en casos especiales, se puede utilizar más catalizador de blanqueo.

15

Las composiciones lavavajillas según la invención comprenden además preferentemente al menos un agente blanqueador. Se prefieren los agentes blanqueadores de oxígeno como agentes blanqueadores. Entre los compuestos que sirven como agentes blanqueadores y proporcionan H₂O₂ en el agua, destacan el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros agentes blanqueadores útiles son, por ejemplo, los peroxipirofosfatos, los perhidratos de citrato y las sales perácidas o perácidos que proporcionan H₂O₂, como los perbenzoatos, los peroxoformatos, el ácido dipiperazelaico, el ácido ftaloiminoico o el ácido diperdodecanodioico.

20

Además, también pueden utilizarse agentes blanqueadores del grupo de los agentes blanqueadores orgánicos. Los agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos diacíclicos, como el peróxido de dibenzoilo. Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, entre los que se mencionan especialmente los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos.

25

Las composiciones preferidas para el lavado de vajilla a máquina según la invención se caracterizan porque contienen un agente blanqueador de oxígeno, preferentemente percarbonato de sodio, más preferentemente un percarbonato de sodio recubierto. La proporción en peso del agente blanqueador, en relación con el peso total de la composición de lavado o limpieza, es, en realizaciones preferidas, entre el 2 y el 30 % en peso, preferiblemente entre el 4 y el 20 % en peso, y más preferiblemente entre el 6 y el 15 % en peso.

30

Las composiciones lavavajillas según la invención comprenden además, preferentemente, al menos un activador de la lejía. En condiciones de perhidrólisis, estos compuestos dan lugar a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos que tienen preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas son las que llevan grupos O- y/o N-acilo de dicho número de átomos de carbono y/o grupos benzoílicos opcionalmente sustituidos. Se prefieren las alquilendiaminas aciladas múltiples, y se ha descubierto que la tetraacetilendiamina (TAED) es especialmente adecuada.

40

Según la invención, se prefieren los detergentes para lavavajillas automáticos, caracterizados porque comprenden como activador del blanqueo un activador del blanqueo del grupo de las aminas acetiladas, preferentemente la tetraacetilendiamina (TAED). Estos activadores del blanqueo, en particular el TAED, se utilizan preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % al 10 % en peso, especialmente del 0,5 % al 8 % en peso y, particularmente, del 1,0 % al 6 % en peso.

45

En una realización preferida, las composiciones lavavajillas según la invención comprenden además al menos un polímero aniónico. Los polímeros aniónicos preferidos a este respecto son los policarboxilatos copoliméricos y los polisulfonatos copoliméricos.

50

La proporción en peso del polímero aniónico en el peso total del agente para lavavajillas automático de acuerdo con la invención asciende en una realización preferente de 0,1 a 20 % en peso, preferentemente de 0,5 a 18 % en peso, de manera especialmente preferente de 1,0 a 15 % en peso y, en particular, de 4 a 14 % en peso.

55

Un agente para lavavajillas automático de acuerdo con la invención, caracterizado porque el polímero aniónico copolimérico está seleccionado del grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos hidrofólicamente modificados es un artículo particularmente preferido, ya que por la modificación hidrofóbica de los copolímeros aniónicos se puede lograr una mejora de las propiedades de enjuague y secado de estos agentes con la simultánea formación baja de depósitos.

60

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

Los polisulfonatos de copolímero preferidos contienen, además de monómero(s) que contienen grupos de ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

5

Como ácido(s) carboxílico(s) insaturados se usa/n de manera especialmente preferente los ácidos carboxílicos de la fórmula $R^1R^2C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo con 2 a 12 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, saturado, un resto alqueno con 2 a 12 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, mono- o poliinsaturado, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha definido antes o representa -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono.

10

Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferentes son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Por supuesto, también pueden usarse los ácidos dicarboxílicos insaturados.

15

Según la invención, se prefieren los copolímeros de ácido acrílico con ácido metacrónico y ácido acrílico o ácido metacrónico con ácido maleico como policarboxilatos copoliméricos. Los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico que contienen de 50 a 90 % de ácido acrílico y de 50 a 10 % de ácido maleico han demostrado ser particularmente adecuados. Su masa molecular relativa, basada en los ácidos libres, es generalmente de 2.000 a 70.000 g/mol, preferentemente de 20.000 a 50.000 g/mol y especialmente de 30.000 a 40.000 g/mol.

20

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

25

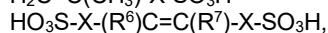
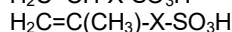
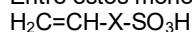


en la que R⁵ a R⁷ independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo, saturado con 2 a 12 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, un resto alqueno con 2 a 12 átomos de carbono, mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificada, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representa -COOH o -COOR⁴, mientras R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador que puede existir opcionalmente que se seleccionó de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

30

Entre estos monómeros son preferentes aquellos de las fórmulas

35



en las que R⁶ y R⁷ independientemente entre sí se seleccionaron de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ y -CH(CH₃)₂ y X representa un grupo espaciador que puede existir opcionalmente que se seleccionó de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

40

Los monómeros particularmente preferidos que contienen grupos de ácido sulfónico son: ácido 1-acrilamido-1-propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propansulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propansulfónico, ácido alilsulfónico, metalizado, ácido aliloxibencensulfónico, ácido metaloxibencensulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propansulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirensulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y mezclas de dichos ácidos o sus sales solubles en agua.

45

En los polímeros, los grupos de ácido sulfónico pueden estar presentes en forma neutralizada en su totalidad o en parte, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido sulfónico puede intercambiarse en algunos o todos los grupos de ácido sulfónico por iones metálicos, iones metálicos alcalinos preferentes y, en particular, por iones de sodio. El uso de copolímeros neutralizados parcial o totalmente que contienen grupos de ácido sulfónico es preferido según la invención.

50

La distribución de monómeros de los copolímeros preferentemente utilizados de acuerdo con la invención es de 5 a 95 % en peso en cada caso para los copolímeros que sólo contienen monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico y monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, siendo la proporción del monómero que contiene grupos de ácido sulfónico de 50 a 90 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos de ácido carboxílico de 10 a 50 % en peso, siendo los monómeros preferentemente seleccionados de los mencionados anteriormente.

60

La masa molar de los sulfocopolímeros preferidos en la invención puede ser variada para adaptar las propiedades de los polímeros a la aplicación deseada. Los detergentes preferidos para lavavajillas automáticos se caracterizan porque los copolímeros presentan masas molares de 2.000 a 200.000 g/mol¹, preferentes de 4.000 a 25.000 g/mol¹ y, en particular, de 5.000 a 15.000 g/mol¹.

En otra forma de realización preferente, los copolímeros también comprenden al menos monómero no iónico hidrofóbico preferente además del monómero que contiene grupos carboxílicos y monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico. El uso de estos polímeros modificados hidrofóbicamente ha mejorado, en particular, el rendimiento del enjuague de los detergentes para lavavajillas automático.

Son preferentes de acuerdo con la invención, los detergentes para lavavajillas automáticos caracterizados porque el agente para lavavajillas automáticos comprende como copolímero aniónico un copolímero que incluyen

- i) monómero(s) que contienen grupos de ácido carboxílico
- ii) monómero(s) que contienen grupos de ácido sulfónico
- iii) monómero(s) no iónico(s).

Como monómeros no iónicos preferentemente se usan monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X representa un grupo espaciador que puede existir opcionalmente que se seleccionó de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 representa un resto alquilo saturado con 2 a 22 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada o representa un resto insaturado, preferentemente insaturado con 6 a 22 átomos de carbono.

Los monómeros no iónicos especialmente preferentes son buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexen-1,2-metilpenten-1,3-metilpenten-1, ciclohexeno, metil ciclohexeno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenten-1,2,4,4-trimetilpenten-2,2,3-dimetilhexen-1,2,4-dimetilhexen-1,2,5-dimetilhexen-1,3,5-dimetilhexen-1,4,4-dimetilhexen-1, etilciclohexina, 1-octeno, α -olefinas con 10 o más átomos de carbono como por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y C22- α -olefina, 2-estireno, ametilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, metiléster de ácido acrílico, etiléster de ácido acrílico, propiléster de ácido acrílico, butiléster de ácido acrílico, pentiléster de ácido acrílico, hexiléster de ácido acrílico, metiléster de metácido acrílico, N-(metil)acrilamida, 2-etilhexiléster de ácido acrílico, 2-etilhexiléster de ácido metacrílico, N-(2-etilhexil)acrilamida, octiléster de ácido acrílico, octiléster de ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, lauriléster de ácido acrílico, lauriléster de ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, esteariléster de ácido acrílico, esteariléster de ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, beheniléster de ácido acrílico, beheniléster de ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

En una realización preferente los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención además contienen al menos un tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, en la que R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto alquilo dado el caso hidroxilado, ramificado o sin ramificar, saturado o insaturado, con 4 a 22 átomos de carbono; Alk representa resto alquilo ramificado o sin ramificar con 2 a 4 átomos de carbono; x e y independientemente entre sí equivalen a valores entre 1 y 70; y

M representa un resto alquilo del grupo CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ y CHR³CHR⁴, en el que R^3 y R^4 independientemente entre sí significan un resto alquilo ramificado o sin ramificar, saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono.

En una primera realización preferente, los agentes para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención en este caso contienen como tensioactivo no iónico un tensioactivo de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, en la que
 - R, R^1 y R^2 independientemente entre sí significan un resto alquilo o un resto alqueno con 6 a 22 átomos de carbono;
 - x e y independientemente entre sí equivalen a valores entre 1 y 40.

Son preferentes en ese caso, en particular, los compuestos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, en la que R representa un resto alquilo lineal, saturado con 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 10 a 14 átomos de carbono y x e y independientemente entre sí presentan valores de 20 a 30. Pueden obtenerse compuestos equivalentes, por ejemplo, mediante la reacción de alquidíoles HO-CHR-CH₂-OH con óxido de etileno, seguido de una reacción con un epóxido de alquilo para cerrar las funciones OH libres y formar un éter dihidroxilo.

En otra realización preferente, los agentes para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención contienen como un tensioactivo no iónico un tensioactivo de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ en la que
 - R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto alquilo o un resto alqueno con 4 a 22 átomos de carbono;
 - R^3 y R^4 independientemente entre sí representan H o un resto alquilo o un resto alqueno con 1 a 18 átomos de carbono
 y

- x e y independientemente entre sí equivalen a valores entre 1 y 40;

Son preferentes en ese caso, en particular, los compuestos de la fórmula general

5 $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que R^3 y R^4 representan H y los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 1 a 40, preferentemente de 1 a 15.

Especialmente preferentes son, en particular, compuestos de la fórmula general

10 $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que los restos R^1 y R^2 independientemente entre sí representan restos alquilo saturados con 4 a 14 átomos de carbono y los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 1 a 15 y en particular de 1 a 12.

Además, son preferentes aquellos compuestos de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que uno de los restos R^1 y R^2 son ramificados.

15 Muy especialmente preferentes son los compuestos de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 8 a 12.

La proporción de peso del tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$ en el peso total del agente para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención en una realización preferente es de 0,05 y 10 % en peso, preferentemente oscila entre 0,1 y 8 % en peso, preferentemente entre 0,5 y 5 % en peso y en particular entre 1 y 3 % en peso.

20 Los detergentes para lavavajillas de acuerdo con la invención preferentemente también contienen constructor(es) y enzima(s) para asegurar su efecto de limpieza.

25 Como un componente adicional, los detergentes para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención contienen uno o más constructores. La proporción por peso del constructor en el peso total de los detergentes para lavar platos de la máquina según la invención es de 15 a 80 % por peso y en particular de 20 a 70 % por peso. Los constructores incluyen en particular carbonatos, fosfatos, citratos, coberturas orgánicas y silicatos.

30 También se da preferencia a la utilización del fosfato. Entre el gran número de fosfatos disponibles en el mercado, los fosfatos metálicos alcalinos son los más importantes, dándose especial preferencia al pentasodio o al trifosfato de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio) en la industria de los detergentes y los agentes de limpieza.

35 Particularmente se prefiere el uso de carbonato(s) y/o carbonato(s) de hidrógeno, preferentemente carbonato(s) de metal alcalino, particularmente preferente carbonato de sodio, en cantidades de 2 a 30 % en peso, preferentemente de 4 a 28 % en peso y en particular de 8 a 24 % en peso, cada uno basado en el peso del agente para lavavajillas automáticos.

40 También se da preferencia a la utilización del fosfato. Entre el gran número de fosfatos disponibles en el mercado, los fosfatos de metales alcalinos son los de mayor importancia, dándose especial preferencia al fosfato pentasódico o al trifosfato de pentapotásico (tripolifosfato de sodio o de potasio) en la industria de los detergentes y los agentes de limpieza.

45 Fosfatos de metales alcalinos es el nombre resumido de las sales de metales alcalinos (en particular, sodio y potasio) de los diversos ácidos fosfóricos, donde se pueden distinguir los ácidos metafosfóricos (HPO_3) y el ácido ortofosfórico H_3PO_4 , además de los representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos combinan varias ventajas: actúan como portadores de álcalis, evitan los depósitos de cal en las piezas de las máquinas o las incrustaciones de cal en los tejidos y también contribuyen al rendimiento de la limpieza.

50 Los fosfatos especialmente preferidos de la invención, son el trifosfato pentasódico, $Na_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato de sodio) y la correspondiente sal de potasio pentapotasio trifosfato, $K_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato de potasio). De acuerdo con la invención, uso del tripolifosfato de sodio y potasio sigue siendo la opción preferida.

55 Si se utilizan fosfatos como sustancias activas para el lavado o la limpieza en los detergentes para lavavajillas automáticos en el ámbito de la presente aplicación, estos fosfatos, preferentemente fosfato(s) metálico(s) alcalino(s), en particular preferentemente tripolifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico), están contenidos en cantidades de 5 a 60 % en peso de la cantidad total de fosfato(s), preferentemente de 15 a 45 % en peso y en particular de 20 a 40 % en peso, en cada caso basado en el peso del agente para lavavajillas automáticos.

60 Los coformadores orgánicos incluyen en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas y coformadores orgánicos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

- Las sustancias orgánicas estructurales útiles son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en forma de ácido libre y/o sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos los ácidos carboxílicos que portan más de una función ácida. Por ejemplo, se trata de ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido azucarero, ácido aminocarboxílico y ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que su uso no sea objetable por motivos ecológicos, así como las mezclas de éstos. Además de su efecto formador, los ácidos libres suelen tener también la propiedad de un componente acidificante y, por lo tanto, se utilizan también para ajustar un valor de pH más bajo y más suave de los detergentes o agentes de limpieza. Se debe mencionar en particular el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de éstos.
- Los detergentes para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención especialmente preferentes contienen citrato como una de sus sustancias formadoras esenciales. De acuerdo con la invención son preferentes los detergentes para lavaplatos automáticos, caracterizados porque contienen del 2 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % en peso y en particular del 7 al 20 % en peso de citrato.
- Al igual que los fosfatos, los citratos se utilizan preferentemente en combinación con carbonatos y/o carbonato de hidrógeno. Por consiguiente, los detergentes preferidos para lavavajillas automáticos se caracterizan por una combinación de sustancias estructurales de fosfato y carbonato/ carbonato de hidrógeno o de citrato y carbonato/ carbonato de hidrógeno (cf. Tabla 1a y 1b a continuación). Por supuesto, también son posibles las combinaciones de fosfato, citrato y carbonato/carbonato de hidrógeno.
- Los detergentes para lavavajillas automáticos especialmente preferentes se caracterizan porque el detergente lavavajillas contiene al menos dos sustancias formadoras del grupo de fosfatos, carbonatos y citratos, siendo la proporción en peso de estos formadores, en relación a su peso total del agente para lavavajillas automáticos, preferentemente del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 15 al 75 % en peso y en particular del 30 al 70 % en peso. La combinación de dos o más sustancias estructurales del grupo mencionado ha demostrado ser ventajosa para la limpieza y el rendimiento de enjuague de los detergentes para lavar vajilla a máquina de acuerdo con la invención.
- Los policarboxilatos poliméricos también son adecuados como sustancias estructurales, por ejemplo, las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo, las que tienen una masa molecular relativa de 500 a 70.000 g/mol.
- Los polímeros adecuados son, en particular, los poliacrilatos, que preferentemente presentan un peso molecular de 2.000 a 20.000 g/mol. Debido a su superior solubilidad, pueden ser preferentes de este grupo los poliacrilatos de cadena corta con pesos moleculares de 2.000 a 10.000 g/mol, y en particular preferentemente de 3.000 a 5.000 g/mol.
- El contenido de detergentes para lavavajillas automático en policarboxilatos (homo)poliméricos es preferentemente de 0,5 a 20 % en peso y en particular de 3 a 10 % en peso.
- De acuerdo con la invención, los detergentes para lavavajillas automático pueden tener como sustancia estructural silicatos cristalinos en capas de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, en la que M representa el sodio o el hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo los valores preferidos de x 2, 3 o 4, e y es un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20.
- También se pueden utilizar silicatos de sodio amorfo con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, los que preferentemente son de liberación retardada y tienen propiedades secundarias de lavado.
- En agentes para lavavajillas automáticos preferentes de acuerdo con la invención, se limita el contenido de silicatos en relación al peso total del agente para lavavajillas automáticos a cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo de 5 % en peso y, en particular, por debajo de 2 % peso. Los agentes para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención especialmente preferentes no incluyen silicatos.
- Otras sustancias estructurales adecuadas que pueden ser usadas como constructores únicos, pero especialmente en combinación con el citrato o con el ácido metililcinodiacético (MGDA) y el ácido glutámico N,N-diacético (GLDA). Estas sustancias estructurales se utilizan preferentemente en cantidades de 5 a 60 % de peso, en particular de 10 a 40 % de peso en detergentes para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención.
- Además de las sustancias estructurales mencionadas, los detergentes lavavajillas de acuerdo con la invención pueden contener hidróxidos de metales alcalinos. Estos portadores alcalinos se utilizan preferentemente en los detergentes solo en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades inferiores al 10 % en peso, preferentemente inferiores al 6 % en peso, preferentemente inferiores al 5 % en peso, particularmente preferente entre el 0,1 y el 5 % en peso y en particular

entre el 0,5 y el 5 % en peso, en cada caso en función del peso total del detergente. Los detergentes alternativos para lavavajillas automáticos no contienen hidróxidos de metales alcalinos.

5 Como componente adicional, los detergentes lavavajilla de acuerdo con la invención preferentemente contienen enzimas. Entre ellos figuran, en particular, proteasa, amilasa, lipasa, hemicelulasa, celulasa, perhidrolasa u la oxidoreductasa, así como preferentemente sus mezclas. En principio, estas enzimas son de origen natural; a partir de las moléculas naturales, se dispone de variantes mejoradas para su utilización en detergentes y agentes de limpieza, que se prefieren en consecuencia. Los detergentes o agentes de limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1×10^{-6} a 5 % en peso basadas en la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse por métodos conocidos, por ejemplo, el método BCA o el método Biuret.

10 Entre las proteasas, se prefieren las del tipo de la subtilisina. Ejemplos de ello son las subtilisinas BPN' y Carlsberg y sus formas más desarrolladas, 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, aunque estas ya no pueden asignarse a las subtilisinas en sentido estricto.

15 Los ejemplos de amilasas que pueden ser utilizados según la invención son las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amiloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los desarrollos mejorados de las amilasas antes mencionadas para uso en detergentes y agentes de limpieza. Además, cabe destacar a este respecto la α -amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

20 De acuerdo con la invención, las lipasas o el cutinasas también pueden usarse, en particular, por sus actividades de eliminación de triglicéridos, pero también para generar perácidos in situ a partir de precursores adecuados. Entre ellos se incluyen, por ejemplo, la lipasa originalmente disponible de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o la lipasa desarrollada ulteriormente, en particular, la que presentan intercambio de aminoácidos D96L.

25 Además, se pueden utilizar enzimas que se resumen bajo el término hemicelulasas. Entre ellas se encuentran, por ejemplo, mananasas, xantanlianas, pectinilasas, (=pectinasas), pectinesterasas, pectatoliasas, xiloglucanasas, las pululanasas y β -glucanasas.

30 De acuerdo con la invención, pueden usarse las oxidorreductasas, por ejemplo, las oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidadas, como las halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o peroxidadas de manganeso, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas) para aumentar el efecto de blanqueo. Es ventajoso adicionar compuestos orgánicos preferentes, preferiblemente aromáticos, que interactúen con las enzimas para aumentar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para asegurar el flujo de electrones en caso de potenciales redox muy diferentes entre las enzimas oxidantes y los contaminantes (mediadores).

35 Una proteína y/o enzima puede protegerse, especialmente durante el almacenamiento, contra daños como la inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo, por influencias físicas, oxidación o ruptura proteolítica. Si las proteínas y/o enzimas se obtienen de forma microbiana, se prefiere especialmente la inhibición de la proteólisis, sobre todo si los agentes también liberan proteasas. Los detergentes o agentes de limpieza pueden contener estabilizadores para este propósito; la provisión de tales agentes constituye una realización preferente de la presente invención.

40 Por regla general, las proteasas y amilasas activas en el lavado o la limpieza no se suministran en forma de proteína pura, sino más bien en forma de preparados estabilizados que pueden almacenarse y transportarse. Estos preparados preenvasados incluyen, por ejemplo, preparados sólidos obtenidos por granulación, extrusión o liofilización o, en particular, en el caso de preparados líquidos o en gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente tan concentradas como sea posible, bajas en agua y/o mezcladas con estabilizadores u otros auxiliares.

45 Alternativamente, las enzimas pueden ser encapsuladas tanto para la forma de dosificación sólida como para la líquida, por ejemplo, mediante el secado por atomización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero natural preferente o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas en las que las enzimas están encerradas como en un gel solidificado o en cápsulas del tipo "core-shell" en las que un núcleo que contiene la enzima está cubierto con una capa protectora impermeable al agua, el aire y/o los productos químicos. Se pueden aplicar en capas superpuestas ingredientes activos adicionales, como estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueadores o tintes. Esas cápsulas se aplican por métodos conocidos, por ejemplo, mediante agitación o granulación por rodillos o en procesos de lecho fluido. Ventajosamente, esos gránulos, por ejemplo, mediante la aplicación de formadores de películas poliméricas, tienen poco polvo y, debido al revestimiento, son estables en el almacenamiento.

60

Además, es posible envasar dos o más enzimas juntas de manera que un solo gránulo presente varias actividades enzimáticas.

5 Como se puede ver en las observaciones anteriores, la proteína de la enzima forma sólo una fracción del peso total de los preparados enzimáticos habituales. Las preparaciones de proteasa y amilasa preferentemente usadas de acuerdo con la invención contienen entre 0,1 y 40 % en peso, preferentemente entre 0,2 y 30 % en peso, particularmente preferente entre 0,4 y 20 % en peso y en particular entre 0,8 y 10 % en peso de la proteína enzimática.

10 Son preferentes en particular los detergentes para lavavajillas automáticos que contienen, en cada caso en función de su peso total, de 0,1 a 12 % en peso, preferentemente de 0,2 a 10 % en peso y en particular de 0,5 a 8 % en peso de preparados enzimáticos.

15 Los detergentes para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención pueden además contener otros tensioactivos no iónicos además de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente que se utilizarán de acuerdo con la invención.

20 La proporción en peso de los tensioactivos no iónicos adicionales en el peso total del agente para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención es entre 0,1 y 30 % en peso en una realización preferente, preferentemente entre 0,5 y 20 % en peso, preferentemente entre 1 y 10 % en peso y en particular entre 2 y 6 % en peso.

25 Otros tensioactivos preferentes presentan en una realización preferente la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3O)]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3O)]_zCH_2CH(OH)R^2$ en la que R^1 representa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de estos, R^2 un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de estos, y x y z representan valores entre 0 y 40, así como e y representa un valor de al menos 15.

30 La adición de estos tensioactivos no iónicos ha demostrado ser particularmente beneficiosa en cuanto a la eficacia del enjuague y el secado. En una realización preferida, el agente para lavavajillas automático contiene, según su peso total, tensioactivo no iónico de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3O)]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3O)]_zCH_2CH(OH)R^2$ en cantidades de 0,1 a 15 % en peso, preferentemente de 0,2 a 10 % en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 a 8 % en peso y, en particular, de 1,0 a 6 % en peso.

35 Son preferentes en particular, los notensioactivos poli(oxialquilados) de grupo final cerrado los que están contenidos de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de estos, R^2 es un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de estos e y representa un valor entre 15 y 120, preferentemente de 20 a 100, en particular, de 20 a 80. En este grupo de tensioactivos no iónicos se incluyen por ejemplo éteres mixtos hidroxilados de la fórmula general $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$, por ejemplo, los 2-hidroxidecileteres de C_{8-12} alcohol graso $(EO)_{22}$ y los 2-hidroxialquiléteres de C_{4-22} alcohol graso $(EO)_{40-80}$.

40 Los detergentes para lavavajillas automáticos de acuerdo con a invención, caracterizados porque como otro tensioactivo no iónico se usa un tensioactivo de la fórmula general $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}-R^2$, en la que R^1 y R^2 independientemente entre sí representa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado con 2 a 20 átomos de carbono, son especialmente preferentes.

45 Además, son preferentes los tensioactivos de la fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3O)]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de estos, R^2 es un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de estos y x representa valores entre 0,5 y 4, preferentemente de 0,5 a 1,5, e y representa un valor de al menos 15.

50 De acuerdo con la invención, además son preferentes los tensioactivos de la fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3O)]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ en la que R^1 representa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de estos, R^2 es un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de estos y x representa un valor entre 1 y 40 e y representa un valor entre 15 y 40, mientras las unidades de alquileo $[CH_2CH(CH_3O)]$ y $[CH_2CH_2O]$ están presentes en forma randomizada, es decir, en forma de una distribución estática, al azar.

55 El grupo de tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) preferentes de grupo final cerrado también incluye los tensioactivos no iónicos de la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí se seleccionó de $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, pero preferentemente

representa $-\text{CH}_3$, así como x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 32, mientras son muy especialmente preferentes los tensioactivos no iónicos con $\text{R}^3 = -\text{CH}_3$ y valores para x de 15 a 32 y para y de 0,5 y 1,5.

5 Mediante el uso de los tensioactivos no iónicos con un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos alquilo terminales descritos anteriormente, se puede mejorar considerablemente el rendimiento del lavado y el secado en comparación con los alcoholes grasos polialcoxilados convencionales sin un grupo hidroxilo libre.

10 Las longitudes de la cadena C indicadas, así como los grados de etoxilación o alcoxilación de los tensioactivos no iónicos mencionados, representan promedios estadísticos, que pueden ser un número entero o fraccionario para un producto específico. Debido a los procesos de fabricación, los productos comerciales de las fórmulas anteriores no suelen consistir en un representante individual, sino en mezclas, que pueden dar lugar a valores medios y, por consiguiente, a números fraccionarios tanto para las longitudes de la cadena C como para los grados de etoxilación o alcoxilación.

15 Por supuesto, los mencionados agentes tensioactivos no iónicos pueden utilizarse no sólo como sustancias individuales sino también como mezclas de dos, tres, cuatro o más agentes tensioactivos. Las mezclas de tensioactivos no son mezclas de tensioactivos no iónicos que se incluyen en su totalidad en una de las fórmulas generales mencionadas, sino mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos que pueden describirse con fórmulas diferentes de las mencionadas u otras fórmulas generales.

20 Se da especial preferencia a los tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. Se prefieren especialmente los tensioactivos no iónicos con un punto de fusión superior a 20°C , preferentemente por encima de 25°C , sobre todo entre 25 y 60°C y, en particular, entre $26,6$ y $43,3^\circ\text{C}$.

25 Los detergentes para lavavajillas automático de acuerdo con la invención que son especialmente preferentes contienen
a. de 0,001 a 0,5 % en peso del catalizador de blanqueo que contiene Mn, Mn-TACN;
b. de 0,1 a 5 % en peso de partículas de polivinilpirrolidona con un tamaño medio de partículas de 100 a 150 μm , en particular, de 110 a 130 μm ;
c. de 2 a 30 % en peso de agente blanqueador, en particular, percarbonato de sodio;
d. dado el caso de 1 a 15 % en peso de un polímero aniónico copolimérico del grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos.

30 Otros detergentes para lavavajillas automático de acuerdo con la invención especialmente preferentes contienen
a. de 0,001 a 0,5 % en peso del catalizador de blanqueo que contiene Mn, Mn-TACN;
b. 0,1 a 5 % en peso de partículas de polivinilpirrolidona con un tamaño medio de partículas de 100 a 150 μm , en particular, de 110 a 130 μm ;
35 c. de 2 a 30 % en peso de agente blanqueador, en particular, percarbonato de sodio;
d. dado el caso de 1 a 15 % en peso de un polímero aniónico copolimérico del grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos modificados hidrofóbicamente.

40 Además de los ingredientes descritos anteriormente, los detergentes de acuerdo con la invención pueden contener otras sustancias activas de lavado o limpieza, preferentemente del grupo de agentes blanqueadores, activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo, inhibidores de corrosión de vidrio, inhibidores de corrosión, perfumes y portadores de perfume. Estos ingredientes preferidos se describen con más detalle a continuación.

45 Las combinaciones de ingredientes activos descritas anteriormente son especialmente adecuadas para la limpieza de vajilla en los procedimientos de lavado automático. Otro objeto ulterior de la presente aplicación es un procedimiento para limpiar vajilla en un lavavajillas automático usando un agente para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención, en el que los detergentes para lavavajillas automáticos preferentemente se dosifican en el interior de un lavavajillas durante el funcionamiento de un programa de lavado, antes del inicio del ciclo de lavado principal o durante el curso del ciclo de lavado principal. La dosificación o la introducción del producto de acuerdo con la invención en el interior del lavavajillas
50 puede realizarse manualmente, pero preferentemente el producto se dosifica en el interior del lavavajillas mediante la cámara de dosificación del lavavajillas. Durante el proceso de limpieza, no se dosifica ningún suavizante o abrillantador adicional en el interior del lavavajillas. Un kit para un lavavajillas que comprende

55 a) un agente para lavavajillas automático de acuerdo con la invención;
b) las instrucciones que aconsejan al consumidor que utilice los detergentes para lavavajillas automáticos sin adicionar un abrillantador y/o una sal suavizante es otro tema de esta aplicación.

60 Los detergentes para lavavajillas automático de acuerdo con la invención muestran sus propiedades ventajosas de limpieza y secado en particular también en procedimientos de limpieza de baja temperatura. Los procedimientos para lavar vajillas preferentes mediante el uso de los detergentes de acuerdo con la invención, por lo tanto, se caracterizan porque

los procedimientos de lavado de vajilla se realizan a una temperatura del líquido de lavado inferior a 60°C, preferentemente inferior a 50°C.

5 Como se describió al principio, los detergentes de acuerdo con la invención se caracterizan por un mejor rendimiento de secado en comparación con los agentes convencionales para lavavajillas automáticos. Otro objeto de la presente solicitud es, por lo tanto, el uso de un agente para lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención para mejorar el rendimiento de secado del lavado de vajilla a máquina

10 Algunas recetas indicadas a modo de ejemplo de tabletas preferentes de detergentes para lavavajillas automático de acuerdo con la invención se indican en las tablas a continuación (las recetas 13 a 16, 25 a 28 y 37 a 40 son recetas preferentes de acuerdo con la invención):

Ingrediente	Receta 1 [% en peso]	Receta 2 [% en peso]	Receta 3 [% en peso]	Receta 4 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	-- *	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Partículas de polivinilpirrolidona	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 5 [% en peso]	Receta 6 [% en peso]	Receta 7 [% en peso]	Receta 8 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	-	-
Citrato	-- *	-	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Partículas de polivinilpirrolidona; Diámetro: 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 9 [% en peso]	Receta 10 [% en peso]	Receta 11 [% en peso]	Receta 12 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	-	-
Citrato	-- *	-	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Partículas de polivinilpirrolidona	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Mn-TACN	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 13 [% en peso]	Receta 14 [% en peso]	Receta 15 [% en peso]	Receta 16 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	-- *	-	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Partículas de polivinilpirrolidona; Diámetro: 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Mn-TACN	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 17 [% en peso]	Receta 18 [% en peso]	Receta 19 [% en peso]	Receta 20 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	-- *	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Copolímero aniónico C ³	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1

ES 2 849 185 T3

Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
-------	-----------	-----------	-----------	-----------

Ingrediente	Receta 21 [% en peso]	Receta 22 [% en peso]	Receta 23 [% en peso]	Receta 24 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	-- *	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Copolímero aniónico C ³	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona; Diámetro: 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 25 [% en peso]	Receta 26 [% en peso]	Receta 27 [% en peso]	Receta 28 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	-	--
Citrato	-- *	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Copolímero aniónico C ³	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona; Diámetro: 100-150 µm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Mn-TACN	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 29 [% en peso]	Receta 30 [% en peso]	Receta 31 [% en peso]	Receta 32 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	-- *	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Tensioactivo no iónico A ¹	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Tensioactivo no iónico B ²	1 a 10	1 a 10	1 a 10	1 a 10
Copolímero aniónico C ³	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 33 [% en peso]	Receta 34 [% en peso]	Receta 35 [% en peso]	Receta 36 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	--	--
Citrato	-- *	--	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35
Tensioactivo no iónico A ¹	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Tensioactivo no iónico B ²	1 a 10	1 a 10	1 a 10	1 a 10
Copolímero aniónico C ³	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona; Diámetro: 100-150 pm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Catalizador de blanqueo	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

Ingrediente	Receta 37 [% en peso]	Receta 38 [% en peso]	Receta 39 [% en peso]	Receta 40 [% en peso]
Tripolifosfato	5 a 50	15 a 40	-	--
Citrato	*	-	5 a 40	15 a 30
Carbonato	2 a 45	2 a 35	2 a 45	2 a 35

Tensioactivo no iónico A ¹	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10	0,05 a 10
Tensioactivo no iónico B ²	1 a 10	1 a 10	1 a 10	1 a 10
Copolímero aniónico C ³	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18	0,5 a 18
Partículas de polivinilpirrolidona; Diámetro: 100-150 pm	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5	0,1 a 5
Percarbonato de sodio	2 a 30	2 a 30	4 a 20	4 a 20
Mn-TACN	0 a 2	0,0025 a 1	0 a 2	0,0025 a 1
Otros	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

- ¹ un tensioactivo no iónico A de la fórmula general R¹O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR², en la que
- R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo con 4 a 22 átomos de carbono, dado el caso hidroxilado, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado;
- 5
- Alk representa un resto alquilo con 2 a 4 átomos de carbono ramificado o no ramificado;
 - x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 70; y
 - M representa un resto alquilo del grupo CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ y CHR³CHR⁴, en los que R³ y R⁴ independientemente entre sí representan un resto alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado,
- 10
- ^{1a} es un tensioactivo no iónico A de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂-O(CH₂CH₂O)_xCH₂CHR(OCH₂CH₂)_yO-CH₂CH(OH)-R², en la que
- R, R¹ y R² independientemente entre sí representa un resto alquilo o un resto alqueno con 6 a 22 átomos de carbono;
 - x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40,
- 15
- ^{1b} es un tensioactivo no iónico A de la fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO- R², en la que
- R¹ y R² independientemente entre sí representa un resto alquilo o un resto alqueno con 4 a 22 átomos de carbono;
 - R³ y R⁴ independientemente entre sí representan H o representa un resto alquilo o un resto alqueno con 1 a 18 átomos de carbono y
 - x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40
- 20
- ² es un tensioactivo no iónico B, que es diferente del tensioactivo no iónico A;
- ³ es un polímero aniónico C del grupo de los policarboxilatos copoliméricos y polisulfonatos copoliméricos
- ^{3a} es un polímero aniónico C, que comprende
- i) monómero(s) que contiene grupos de ácido carboxílico
 - ii) monómero(s) que contienen grupos de ácido sulfónico
 - iii) dado el caso monómero(s) no iónicos.
- 25
- * “—” significa: la receta no presenta este ingrediente.

Ejemplos de realizaciones

30 Se incorporaron partículas de PVP reticulado de aproximadamente el 1 % en peso a una tableta de detergente comercial para el lavado de vajilla a máquina que contiene un catalizador de blanqueo como ingrediente eficaz para mejorar el blanqueo. Posteriormente, se probó el rendimiento de limpieza de la tableta en un procedimiento de limpieza a máquina en suciedad que puede blanquearse (té). En comparación, se probó el rendimiento de limpieza de la tableta limpiadora sin partículas de PVP reticulado. Posteriormente, se evaluó visualmente el rendimiento de la limpieza en una escala de 1 a 10 (siendo 1 el peor valor y 10 el mejor).

35 Los resultados de la limpieza a 40°C se muestran a continuación:

Tabla 1: Resultados de la limpieza en manchas de té

Tableta con catalizador de blanqueo sin PVP	4,3
Tableta con catalizador de blanqueo y PVP	6,5

40 Los resultados mostrados dejan claro que la adición de partículas de PVP aumentó significativamente el rendimiento de limpieza sobre la suciedad blanqueable.

REIVINDICACIONES

1. Detergente para lavavajillas automático en forma de un cuerpo moldeado prensado que contiene partículas de polivinilpirrolidona reticuladas y al menos un catalizador de blanqueo, en el que como catalizador de blanqueo se usa un complejo de manganeso con los ligandos macromoleculares 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN) y/o 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN), seleccionados de $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\text{m-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, en el que las partículas de polivinilpirrolidona presentan un diámetro medio de partículas de 100 a 150 μm .
2. Detergente para lavavajillas automático de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque está disponible en forma de un cuerpo compacto, en particular, en forma de una tableta.
3. Detergente para lavavajillas automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque las partículas de polivinilpirrolidona están contenidos en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, en particular, en una cantidad de 0,2 a 3 % en peso, ante todo en una cantidad de 0,3 a 1,8 %.
4. Detergente para lavavajillas automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque contiene al menos un agente blanqueador.
5. Detergente para lavavajillas automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque contiene al menos un activador de blanqueo.
6. Detergente para lavavajillas automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque contiene al menos un polímero aniónico, preferentemente seleccionado policarboxilatos copoliméricos y polisulfonatos copoliméricos.
7. Detergente para lavavajillas automático de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque adicionalmente contiene al menos una sustancia estructural y al menos una enzima.
8. Detergente para lavavajillas automático de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la sustancia estructural se seleccionó de sales del tripolifosfato, el ácido carbónico y el ácido cítrico, así como mezclas de estos.
9. Procedimiento de lavado de vajilla en lavavajillas automático, caracterizado porque se usó un detergente para lavavajillas automático de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.
10. Uso de un agente lavavajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para eliminar suciedad que puede blanquearse, en particular, manchas de té.