

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 324**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2016 PCT/EP2016/067262**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013158**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2016 E 16741023 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3325596**

54 Título: **Detergente para lavavajillas automático que contiene agentes blanqueadores y polímeros**

30 Prioridad:

23.07.2015 DE 102015213942

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

20.04.2021

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

VOCKENROTH, INGA KERSTIN;

ZIPFEL, JOHANNES;

BLANK, VOLKER;

WEBER, THOMAS;

WRUBBEL, NOELLE y

DORRA, KLAUS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 820 324 T3

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

DESCRIPCIÓN

Detergente para lavavajillas automático que contiene agentes blanqueadores y polímeros

- 5 La presente invención se refiere a un detergente para lavavajillas automático que muestra un rendimiento de limpieza mejorado especialmente en suciedades susceptibles al blanqueo, el uso de este detergente para lavavajilla, así como un procedimiento para lavar la vajilla a máquina utilizando este detergente para lavavajilla.
- 10 El criterio más importante para el lavado de vajilla en máquina es el rendimiento de limpieza con varios tipos de suciedad, que se introducen en el lavavajillas en forma de residuos de comida. A este respecto, existe una necesidad general de detergentes para lavavajillas con un mayor rendimiento de limpieza. Además, hay una tendencia general a prescindir de los fosfatos en los lavavajillas automáticos por razones ambientales. Esto plantea el problema de proporcionar detergentes para lavavajillas automáticos sin fosfatos sin perjudicar el rendimiento de la limpieza.
- 15 La solicitud de patente alemana DE 102013226430 A1 describe detergentes para lavavajillas que contienen fosfatos y que contienen polímero de acrilato y polímero con grupos de ácido sulfónico.
- 20 El documento DE 102013225591 A1 revela detergentes para lavavajillas automáticos que contienen polímero de acrilato y polímero que contiene un grupo de ácido sulfónico en combinación con agentes complejos específicos basados en N.
- La publicación DE102009029637 A1 revela detergentes para lavavajillas automáticos que contienen polímero de acrilato y grupo de ácido sulfónico que contiene polímero, pero no un catalizador de lejía.
- 25 El documento DE102008060470 A1 revela detergentes para lavavajillas automáticos en los que se utilizan dos copolímeros diferentes que comprenden grupos de ácido sulfónico en combinación con un tensioactivo no iónico.
- La tarea de la presente invención consistió, por lo tanto, en proporcionar un detergente para lavavajillas automático, preferentemente sin fosfatos, que presente un mayor rendimiento de limpieza.
- 30 Se ha descubierto que el uso de ciertos polímeros en agentes para lavavajillas automáticos que contienen un agente blanqueador y un catalizador de blanqueo, sorprendentemente y sin cambiar la cantidad de catalizador de blanqueo, produce un mayor rendimiento de blanqueo y, por lo tanto, un mejor rendimiento de limpieza en suciedades susceptibles al blanqueo.
- 35 Un primer objeto de la presente invención es, por lo tanto, un agente para lavado de vajillas a máquina que contiene menos de 1 % en peso de fosfato, que comprende al menos un agente de blanqueo, al menos un catalizador de blanqueo, al menos un homopolímero de un ácido carboxílico α,β -insaturado etilénicamente y al menos un copolímero que comprende al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico y al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados etilénicamente, estando presentes cada uno de ellos en una cantidad de entre el 0,5
- 40 y el 5 % en peso, según el peso total del agente para lavavajilla.
- También es objeto de la presente invención el uso de un agente para lavavajilla en un proceso de lavado de vajilla a máquina, en particular el uso para mejorar el rendimiento de limpieza en la suciedad sensible al blanqueo en la vajilla durante su limpieza en un lavavajillas automático.
- 45 Por último, la presente invención también se refiere a un procedimiento de lavado de vajilla a máquina en el que se usa un detergente para lavavajillas automático de acuerdo con la invención, en particular, con el fin de mejorar el rendimiento de limpieza en suciedades susceptibles al blanqueo.
- 50 Estos y otros aspectos, características y ventajas de la invención se hacen evidentes al especialista en la materia mediante el estudio de la siguiente descripción detallada y reivindicaciones. Cualquier característica de un aspecto de la invención puede ser utilizada en cualquier otro aspecto de la misma. Además, obviamente los ejemplos que figuran en el presente documento tienen por objeto describir e ilustrar la invención, pero no la limitan, y en particular que la invención no se limita a estos ejemplos. Todos los porcentajes se expresan en peso, a menos que se indique lo contrario. Los rangos numéricos
- 55 dados en el formato "de x a y" incluyen los valores dados. Cuando se dan varios rangos numéricos preferidos en este formato, se entiende que también se cubren todos los rangos resultantes de la combinación de los diferentes puntos finales.
- 60 "Al menos uno", como se usa aquí, significa 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. En relación con un ingrediente, la indicación se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. Por lo tanto, se entiende por "al menos un catalizador de blanqueo", por ejemplo, al menos un tipo de catalizador de blanqueo, es decir, puede tratarse de un tipo de catalizador de blanqueo o de una mezcla de varios catalizadores de blanqueo diferentes. Junto con los datos de peso, la información se refiere a todos los compuestos del tipo indicado contenidos en la composición/mezcla, es decir, la composición no contiene más compuestos de este tipo que la cantidad indicada de los compuestos correspondientes.
- 65

5 Cuando se hace referencia a las masas molares en este documento, estas cifras se refieren siempre al número promedio de masa molar M_n , a menos que se indique explícitamente lo contrario. La masa molar media numérica puede determinarse, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según la norma DIN 55672-1:2007-08 con THF como eluyente. El peso molecular medio de la masa M_w también puede ser determinado por el GPC como se describe para el M_n .

Todos los porcentajes dados en relación con las composiciones descritas aquí se refieren al % de peso, a menos que se indique explícitamente lo contrario, y se basan en la mezcla respectiva.

10 Una fase en el sentido de la presente invención es un área espacial en la que los parámetros físicos y la composición química son homogéneos. Una fase difiere de otra por varias características, por ejemplo, los ingredientes, las propiedades físicas, el aspecto externo, etc. Preferiblemente, se pueden distinguir visualmente diferentes fases. Así, el consumidor puede distinguir claramente la primera fase, como mínimo, de la segunda fase, como mínimo. Si el detergente o producto de limpieza según la invención tiene más de una primera fase, éstos también pueden distinguirse a simple vista porque se diferencian entre sí, por ejemplo, en la coloración. Lo mismo se aplica si hay dos o más segundas fases. También en este caso es posible distinguir las fases visualmente, por ejemplo, sobre la base de una diferencia de color o transparencia. Las fases en el sentido de la presente invención son así áreas autónomas que pueden ser distinguidas visualmente por el consumidor a simple vista. Las distintas fases pueden tener propiedades diferentes cuando se utilizan, como la velocidad con que la fase se disuelve en el agua y, por lo tanto, la velocidad y la secuencia de liberación de los ingredientes contenidos en la fase respectiva.

25 Las fases están típicamente separadas espacialmente una de la otra. Esto puede producirse de diferentes maneras, de modo que, si una o ambas fases son fases líquidas, la fase líquida se separa de la otra fase en un área separada y cerrada, por ejemplo, la cámara de una bolsa. Tales formas de confección son conocidas en el estado de la técnica. En el caso de los productos sólidos, es decir, los productos en los que ambas fases son sólidos, las dos fases también se envasan separadas espacialmente entre sí, por ejemplo, en forma de bolsa multicámara, estando cada una de las fases presente en una cámara separada. Alternativamente, en el caso de los agentes compactados, como tabletas o comprimidos, en particular las tabletas multifásicas como se conocen en el estado de la técnica, las dos fases pueden disponerse espacialmente directamente adyacentes entre sí de manera que las fases se formulen por separado y puedan ponerse en contacto, pero no mezclarse.

30 En el marco de la presente invención, los ácidos grasos o alcoholes grasos o sus derivados son -a menos que se indique lo contrario- representativos de los ácidos o alcoholes carboxílicos ramificados o no ramificados o sus derivados, preferentemente con 6 a 22 átomos de carbono. Especialmente los oxo-alcoholes o sus derivados que están disponibles por ejemplo después de la síntesis de oxo de ROELEN pueden ser utilizados en consecuencia.

35 Siempre que en adelante los metales alcalinotérreos se mencionan como contraiones para los aniones monovalentes, esto significa que el metal alcalinotérreo está presente naturalmente sólo en la mitad de la cantidad del balance de carga del anión.

40 Los homopolímeros usados en esta invención son homopolímeros de ácidos carboxílicos α,β -insaturados etilénicamente. Como ácido(s) carboxílico(s) insaturados se usa(n) de manera especialmente preferente, ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí significan -H, $-CH_3$, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, con restos alquilo o alqueno sustituidos con $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$ como se definió previamente o significa $-COOH$ o $-COOR^4$, mientras R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono.

50 Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α -fenílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico (ácido metil-maleico), ácido metil-malónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. El ácido acrílico es particularmente preferido. En varias formas de la invención, el homopolímero es por lo tanto un ácido poliacrílico.

55 En los polímeros, los grupos de ácido carboxílico pueden estar presentes en forma neutralizada, ya sea total o parcialmente, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido carboxílico puede ser intercambiado en algunos o todos los grupos de ácido carboxílico por iones metálicos, preferentemente iones metálicos alcalinos y en particular por iones de sodio. Se prefiere el uso de polímeros parcial o totalmente neutralizados.

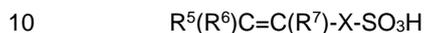
60 La masa molar de los homopolímeros utilizados puede ser variada para adaptar las propiedades de los polímeros a la aplicación deseada. Los detergentes preferidos para lavavajillas se caracterizan porque los homopolímeros, especialmente los ácidos poliacrílicos, presentan masas molares M_n de 1000 a 20.000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, pueden a su vez ser preferentes los poliacrilatos de cadena corta, teniendo masas molares de 1100 a 10000 g/mol, y particularmente preferentemente de 1200 a 5000 g/mol.

65

Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden tener dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes. Además de los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, los copolímeros preferidos contienen al menos un monómero del grupo de ácidos carboxílicos insaturados.

- 5 Los ácidos carboxílicos insaturados descritos arriba son particularmente preferidos como ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s). El ácido acrílico es particularmente preferido.

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



en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representan -COOH o -COOR⁴,
15 siendo que R^4 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 opcionalmente existente, que se seleccionaron 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-.

De estos monómeros son preferentes aquellos de las fórmulas H₂C=CH-X-SO₃H H₂C=C(CH₃)-X-SO₃H HO₃S-X-(R⁶)
20 C=C(R⁷)-X-SO₃H, en las que R^6 y R^7 independientemente entre se seleccionaron de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ y -CH(CH₃)₂ y X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, 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-.

Los monómeros particularmente preferidos que contienen grupos de ácido sulfónico son ácido 1-acrilamido-1-
25 propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propansulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propansulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido alloxibencensulfónico, ácido metiloxibencensulfónico, ácido 2-hidroxi-3- (2-propeniloxi)-propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, metacrilamida de sulfometilo y mezclas de dichos ácidos o
30 sus sales solubles en agua.

En los copolímeros, también, los grupos ácidos pueden estar presentes total o parcialmente en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido sulfónico y/o carboxílico en algunos o todos los grupos ácidos
35 pueden ser intercambiados por iones metálicos, preferentemente iones metálicos alcalinos y especialmente por iones de sodio. De acuerdo con la invención es preferente el uso de copolímeros parcialmente o totalmente neutralizados.

La distribución de monómeros de los copolímeros preferentemente utilizados es preferentemente de 5 a 95 % en peso para copolímeros que contienen sólo monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico y monómeros que contienen
40 grupos de ácido sulfónico, de manera especialmente preferente la proporción del monómero que contiene grupos de ácido sulfónico es de 50 a 90 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos de ácido carboxílico es de 10 a 50 % en peso, siendo los monómeros preferentemente seleccionados de los arriba mencionados.

En diversas realizaciones, los copolímeros pueden contener otros monómeros además del grupo de ácido carboxílico mencionado anteriormente que contiene monómeros y grupos de ácido sulfónico que contiene monómeros, en particular,
45 grupos éster de ácido carboxílico insaturado que contiene monómeros. En tales terpolímeros, los monómeros que contienen grupos éster de ácido carboxílico son, por ejemplo, los de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOR^4$, en la que R^1 a R^3 son como se definieron anteriormente y R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono.

50 Los ésteres de ácido carboxílico insaturados especialmente preferentes son ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotonico, ácido α -fenil acrílico, ácido sórbico, ácido cinámico o mezclas de ellos. Especialmente preferidos alquil ésteres C₁₋₈ de acrílico ácido, como metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, butilacrilato. El acrilato de etilo es particularmente preferido.

55 La masa molar de los copolímeros utilizados también puede ser variada para adaptar las propiedades de los polímeros a la aplicación deseada. Los detergentes para lavavajillas preferidos se caracterizan porque los copolímeros presentan masas molares Mn de 2000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 4000 a 25.000 g/mol y en particular de 5000 a 15.000 g/mol. Los homopolímeros y copolímeros se utilizan cada uno en cantidades de 0,5 a 5 % en peso, sobre la base del peso total del agente. Las cantidades absolutas típicamente se encuentran en el intervalo de 0,1 a 2 g/tarea, preferentemente
60 en el intervalo de 0,2 a 1,0 g/tarea. La relación de masa de los polímeros entre sí, es decir, de homopolímero a copolímero, es de 5:1 a 1:5, preferentemente 2:1 a 1:2 en diferentes realizaciones.

Sorprendentemente, las combinaciones de polímeros utilizadas de acuerdo con la invención, que son como se han definido anteriormente, muestran la propiedad de mejorar el rendimiento de los catalizadores de blanqueo contenidos en
65 el detergente lavavajillas, y, por lo tanto, conducen a un mejor rendimiento de limpieza en suciedades susceptibles al blanqueo.

5 Por lo general, la mejora del rendimiento del catalizador de la lejía o la mejora del rendimiento de limpieza o blanqueo se entiende en principio como que, al utilizar las composiciones para lavavajillas de acuerdo con la invención, la eliminación de la suciedad, en particular la suciedad sensible al blanqueo, de los platos cuando se limpian en un lavavajillas automático se mejora notablemente en comparación con el uso de detergentes para lavavajillas que no contienen los agentes coadyuvantes de complejos de acuerdo con la invención.

10 Los detergentes para lavavajillas también pueden contener otros polímeros. El grupo de polímeros adecuados incluye en particular los polímeros activos de limpieza anfotéricos, zwitteriónicos o catiónicos, por ejemplo, los polímeros de ayuda al lavado y/o los polímeros que actúan como suavizantes.

15 Los polímeros anfotéricos de uso preferidos son del grupo de los copolímeros alquilacrilamida/ ácido acrílico, los copolímeros alquilacrilamida/ ácido metacrílico, los copolímeros alquilacrilamida/ ácido metilmetacrílico, los copolímeros alquilacrilamida/ ácido acrílico/ ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, los copolímeros alquilacrilamida/ ácido metilmetacrílico/ ácido alquilamino-alquil(met)-acrílico, los copolímeros alquilacrilamida/ ácido metilmetacrílico/ ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, los copolímeros alquilacrilamida/ alquilmetacrilato /alquilaminoetilmetacrilato /alquilmetacrilato así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados catiónicamente derivados y, opcionalmente, otros monómeros iónicos o no iónicos.

20 Otros polímeros zwitteriónicos que pueden utilizarse proceden del grupo de copolímeros de cloruro de acrilamido alquiltrialquilamonio /ácido metacrílico y sus sales alcalinas y de amonio, copolímeros de cloruro de acrilamido alquilamonio /ácido metacrílico y sus sales alcalinas y de amonio y copolímeros de metacriletilbetaina /metacrilato.

25 Los polímeros catiónicos aplicables se originan de los grupos de derivados de la celulosa cuaternaria, polisiloxanos con grupos cuaternarios, derivados de guar catiónicos, sales poliméricas de dimetilodialamonio y sus copolímeros con ácido acrílico y ácido metacrílico y sus ésteres y amidas, de copolímeros de vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de dialquilaminoacrilato y -metacrilato, de copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, de alcoholes polivinílicos cuaternizados o de los polímeros indicados bajo las denominaciones del INCI Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

30 En una realización particularmente preferida de la presente invención, los antes mencionados polímeros anfotéricos, zwitteriónicos o catiónicos están disponibles en una forma prefabricada. Los siguientes son adecuados para el ensamblaje de los polímeros

- 35 - la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de recubrimiento solubles en agua o dispersables en agua, preferentemente por medio de polímeros naturales o sintéticos solubles en agua o dispersables en agua;
- el encapsulamiento de los polímeros por medio de agentes de recubrimiento fundibles e insolubles en agua, preferentemente por medio de agentes de recubrimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o parafinas con un punto de fusión superior a 30°C;
- 40 - la cogranulación de los polímeros con materiales portadores inertes, preferentemente con materiales portadores del grupo de las sustancias activas de lavado o limpieza, en particular preferentemente del grupo de los formados (sustancias estructurales) o coadyuvantes.

45 Los detergentes para lavavajillas automáticos contienen los polímeros catiónicos y/o anfotéricos antes mencionados, preferentemente en cantidades de entre el 0,01 y el 10% en peso, basadas en cada caso en el peso total del detergente para lavavajilla automático. Pero, en el marco de la presente aplicación se da preferencia a los detergentes para lavavajillas automáticos en los que la proporción en peso de los polímeros catiónicos y/o anfotéricos está entre el 0,01 y el 8 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 4 % en peso, en particular preferentemente entre el 0,01 y el 2 % en peso, y en particular entre el 0,01 y el 1 % en peso, en cada caso en función del peso total del detergente para lavavajillas automático.

50 Los catalizadores de blanqueo que pueden usarse de acuerdo con la invención incluyen, pero sin estar limitados, el grupo de sales metálicas de transición que mejoran la lejía y complejos metálicos de transición, preferentemente Mn, Fe, Co, Ru o complejos de Mo-saleno o complejos de Mo-carbonilo. También los complejos Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu de los ligandos de trípode que contienen N, así como los complejos Co, Fe, Cu y Ru-amina pueden ser usados como catalizadores de blanqueo.

55 Se utilizan con especial preferencia los complejos de manganeso en estado de oxidación II, III, IV o IV, que contienen preferentemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones de donante N, NR, PR, O y/o S. Preferentemente se utilizan ligandos que tienen funciones de donantes de nitrógeno. Es particularmente preferido usar catalizador(es) de blanqueo en los agentes de 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). Los complejos de manganeso adecuados son, por ejemplo, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{m-O})_1(\text{m-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{m-O})_2(\text{m-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{m-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{m-O})_1(\text{m-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{m-O})_1(\text{m-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{m-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{m-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

5 Son preferentes de acuerdo con la invención los detergentes para lavavajillas automáticos, caracterizados por contener un catalizador de blanqueador seleccionado del grupo de sales metálicas de transición que mejoran el blanqueamiento y complejos metálicos de transición, preferentemente del grupo de complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) porque los catalizadores de blanqueo mencionados pueden mejorar significativamente el resultado de la limpieza.

10 Los mencionados complejos de metales de transición que mejoran el blanqueo, en particular con los átomos centrales Mn y Co, se utilizan preferentemente en una cantidad de hasta 1 % en peso, en particular de 0,001 % en peso a 0,1 % en peso y particularmente preferentemente de 0,01 % en peso a 0,05 % en peso, en cada caso basado en el peso total de los agentes que contienen el catalizador de la lejía. En casos especiales, sin embargo, se puede utilizar más catalizador de blanqueo.

15 Los agentes blanqueadores que pueden utilizarse de acuerdo con la invención son sustancias activas de lavado y limpieza. Entre los compuestos que sirven como agentes blanqueadores y proporcionan H₂O₂ en el agua, el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado son de particular importancia. Otros agentes blanqueadores útiles son, por ejemplo, los peroxipirofosfatos, los perhidratos de citrato y las sales o perácidos suministradores de H₂O₂, como los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido diperazelaico, el ácido ftaloiminoperoico o el ácido diperdodecanedioico. Además, también se pueden utilizar agentes blanqueadores del grupo de los blanqueadores orgánicos. Los agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, como el peróxido de dibenzoilo.

20 Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, de los que se mencionan como ejemplos especialmente los alquilperoxiácidos y los ariloxiácidos. También pueden utilizarse todos los demás agentes blanqueadores inorgánicos u orgánicos de peróxido conocidos por los especialistas del estado de la técnica.

25 El cloro o las sustancias liberadoras de bromo también pueden utilizarse como agentes blanqueadores. Entre los materiales adecuados para la liberación de cloro o bromo, entran en consideración las N-bromo- y N-cloramidas heterocíclicas, por ejemplo, el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y/o el ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes como el potasio y el sodio. También son adecuados los compuestos de la hidantoína como la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidroína.

30 Preferentemente, el agente blanqueador está contenido en una cantidad de 1-35 % en peso y más preferente aún de 2-30 % en peso, de 3,5 a 25 % en peso, de 4 a 20 % en peso y particularmente preferente de 5 a 15 % de peso en el detergente para lavavajillas de acuerdo con la invención, en cada caso basado en el peso total del detergente lavavajillas. Los detergentes para lavavajillas preferentes se caracterizan además porque el detergente para lavavajillas contiene, en cada caso según el peso total del detergente para lavavajillas, de 2 a 20 % en peso, preferentemente de 3 a 18% en peso

35 y, en particular de 4 a 15 % en peso de percarbonato de sodio.

Las realizaciones especialmente preferentes de detergentes para lavavajillas de acuerdo con la invención se caracterizan porque el catalizador de blanqueo está seleccionado del grupo de sales de metal de transición que intensifican el blanqueo y complejos de metal de transición, preferentemente del grupo de complejos de manganeso de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN), y/o la fuente de peróxido de hidrógeno es el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado o el perborato de sodio monohidratado o una combinación de ellos. De manera especialmente preferente, el catalizador de blanqueo es un complejo de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), en particular $[Mn^{IV}_2(m-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$, o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) o una mezcla de ellos, y la fuente de peróxido de hidrógeno es percarbonato de sodio. En las combinaciones mencionadas, el catalizador de blanqueo y la fuente de peróxido de hidrógeno están preferentemente presentes en las cantidades mencionadas anteriormente en cada caso.

40

45

En diversas realizaciones de la invención, los detergentes para lavavajillas automáticos contienen además al menos un activador de blanqueo. Los activadores de blanqueo que pueden utilizarse son compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, producen ácidos peroxocarboxílicos alifáticos que contienen preferentemente 1 x 10 átomos de carbono, en particular 2 x 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico sustituido opcionalmente. De todos los activadores de la lejía conocidos por el especialista del estado de la técnica, se usan preferentemente las alquildiaminas aciladas varias veces, en particular la tetraacetileno diamina (TAED), derivados de las triazinas aciladas, en particular el 1,5-diacetil-2,4-dioxohexhidro-1, 3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular el tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencen sulfonato (n- o iso-NOBS). La TAED es particularmente preferida. También se pueden utilizar combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Estos activadores de blanqueo se utilizan preferentemente en cantidades de hasta 10 % de peso, en particular de 0,1 a 8 % de peso, en particular, de 2 a 8 % de peso y en particular preferentemente, de 2 a 6 % de peso, cada uno basado en el peso total de los agentes que contienen el activador de blanqueo.

50

55

60 Preferentemente los agentes de la invención contienen al menos un componente adicional, en particular al menos dos otros componentes seleccionados del grupo que consiste en sustancias coadyuvantes, tensioactivos, enzimas, inhibidores de corrosión e inhibidores de corrosión del vidrio, adyuvantes de desintegración, fragancias y portadores de perfume.

65 A continuación, se describen las posibles sustancias de contenido que pueden utilizarse ventajosamente en los detergentes para lavavajillas de acuerdo con la invención.

Puede ser ventajoso el uso de sustancias coadyuvantes como los silicatos, los silicatos de aluminio (en particular, zeolitas), sales de ácidos orgánicos di- y policarboxílicos y mezclas de estas sustancias, preferentemente coadyuvantes solubles en agua, puede ser ventajoso.

5 Se evita mayormente o por completo el uso de fosfatos (también polifosfatos). El agente contiene menos del 1 % en peso de fosfato(s). Se prefiere especialmente que el agente esté completamente libre de fosfatos, es decir, que el agente contenga menos del 0,1 % en peso de fosfato(s).

10 Entre las sustancias estructurales se incluyen en particular, carbonatos, citratos, fosfonatos, coadyuvantes estructurales orgánicos y silicatos. La proporción del peso total de los materiales de la estructura total en el peso total de los agentes de la invención es preferentemente de 15 a 80 % en peso y en particular, de 20 a 70 % en peso.

15 Los coadyuvantes orgánicos adecuados de acuerdo con la invención son, por ejemplo, ácidos policarboxílicos (policarboxilatos) que pueden ser utilizados en la forma de sus sales de sodio, por lo que se consideran ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de uno, en particular dos a ocho funciones de ácido, preferentemente dos a seis, en particular dos, tres, cuatro o cinco funciones de ácido en la molécula entera. Los ácidos policarboxílicos preferentes son, por lo tanto, dicarboxílicos, tricarboxílicos, tetracarboxílicos y pentacarboxílicos, en particular di-, tri- y tetracarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos también pueden ser portadores de otros grupos
20 funcionales, como los grupos hidroxilo o amino. Por ejemplo, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maníaco, ácido fumárico, ácidos azucarados (preferentemente ácidos aldáricos, por ejemplo ácido galactárico y ácido glucárico), ácidos aminocarboxílicos, especialmente ácidos aminodicarboxílicos, ácidos amino-tricarboxílicos, ácidos amino-tetracarboxílicos como el ácido nitrilotriacético (NTA), ácido glutamina-N,N-diacético (también conocido como ácido N,N-bis(carboximetil)-L-glutámico o GLDA), ácido diacético de metilglicina (MGDA) y sus
25 derivados y mezclas. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, GLDA, MGDA y sus mezclas.

Otros coadyuvantes orgánicos adecuados son los policarboxilatos poliméricos (polímeros orgánicos con un gran número de funciones de carboxilato (especialmente más de diez) en la macromolécula), los poliaspartatos, los poliacetales y las
30 dextrinas.

Además de su efecto constructor, los ácidos libres tienen típicamente la propiedad de un componente acidificante y, por lo tanto, también pueden ser usados para fijar un valor de pH más bajo si se desea. En particular, cabe mencionar el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de los anteriores.
35

Los agentes de limpieza preferentes de acuerdo con la invención, en particular los detergentes para lavavajillas, preferentemente los detergentes para lavavajillas automáticos, contienen una o más sales de ácido cítrico, es decir, citratos, como una de sus sustancias coadyuvantes esenciales. Estos están preferentemente contenidos en una proporción de 2 a 40 % en peso, en particular de 5 a 30 % en peso, particularmente de 7 a 28 % en peso, particularmente
40 preferente de 10 a 25 % en peso, muy particularmente preferente de 15 a 20 % en peso, cada uno basado en el peso total de la composición.

También es especialmente preferente el uso de carbonato(s) y/o carbonato(s) de hidrógeno, preferentemente carbonato(s) alcalino(s), particularmente preferente carbonato de sodio (soda), en cantidades de 2 a 50 % en peso, preferentemente de 4 a 40 % de peso y en particular de 10 a 30 % de peso, muy preferentemente 10 a 24 % de peso, cada uno en relación con el peso del producto.
45

Los detergentes según la invención especialmente preferidos, en particular detergentes para lavar vajillas, preferentemente detergentes para lavavajillas automáticos, se caracterizan porque contienen al menos dos sustancias coadyuvantes del grupo de silicatos, fosfonatos, carbonatos, ácidos aminocarboxílicos y citratos, siendo la proporción en peso de estos coadyuvantes, basado en el peso total del detergente según la invención, preferentemente de 5 a 70 % en peso, preferentemente de 15 a 60 % en peso, y en particular de 20 a 50 % en peso. La combinación de dos o más sustancias coadyuvantes del grupo antes mencionado ha probado para ser ventajoso para la limpieza y el enjuague de detergentes de la invención, en particular, detergentes para lavar vajillas, preferentemente detergentes para lavavajillas automáticos. Además de las sustancias coadyuvantes aquí mencionadas, pueden estar presentes uno o más otros coadyuvantes.
50
55

Los detergentes preferentes, en particular, los detergentes para lavar vajillas, preferentemente detergentes para lavavajillas automáticos, se caracterizan porque presentan una combinación de sustancias coadyuvantes estructurales de citrato y carbonato y/o hidrocarbonato.
60

Una mezcla de carbonato y citrato se utiliza en una realización que es muy particularmente preferente de la invención, en la que la cantidad de carbonato preferentemente es de 5 a 40 % en peso, en particular de 10 a 35 % en peso, y preferente en particular de 15 a 30 % en peso, y la cantidad de citrato preferentemente es de 5 a 35 % en peso, en particular de 10 a 35 % en peso, y preferente en particular de 15 a 30 % en peso, en particular de 10 a 25 % por peso, muy particularmente preferente de 15 a 20 % en peso, en cada caso en función de la cantidad total del detergente, siendo la cantidad total de
65

estos dos coadyuvantes preferentemente de 20 a 65 % por peso, en particular de 25 a 60 % por peso, preferentemente de 30 a 50 % en peso. Además, también pueden estar contenidas una o más sustancias coadyuvantes adicionales.

5 Los detergentes preferentes, en particular, los detergentes para lavar vajillas, preferentemente detergentes para lavavajillas automáticos en particular pueden contener como sustancia coadyuvante adicional los fosfonatos. El compuesto fosfonato preferido es un hidroxialcano y/o un aminoalcanfosfonato. Entre los fosfonatos de hidroxialcano, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia. Los fosfonatos de aminoalcano utilizados son preferentemente el fosfonato de etilendiaminotetrametileno (EDTMP), el fosfonato de dietilentriamina-pentametileno (DT-PMP) y sus homólogos superiores. Los fosfonatos están contenidos en las composiciones de acuerdo con la invención
10 preferentemente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, en particular en cantidades de 0,5 a 8 % en peso, muy particularmente preferentemente de 2,5 a 7,5 % en peso, cada uno basado en el peso total de la composición.

Se prefiere particularmente el uso combinado de citrato, carbonato (de hidrógeno) y fosfonato. Éstos pueden utilizarse en las cantidades antes mencionadas. En particular, se utilizan en esta combinación cantidades de, en cada caso, basadas
15 en el peso total del agente, de 10 a 25 % de citrato, de 10 a 30 % de carbonato (o hidrocarbonato) y de 2,5 a 7,5 % de fosfonato.

Otros detergentes preferentes, en particular, detergentes para lavar vajillas, preferentemente detergentes para lavavajillas automáticos, se caracterizan porque además del citrato e (hidro) carbonato, así como en su caso fosfonato, contienen al
20 menos otra sustancia coadyuvante libre de fósforo. En particular, esta se selecciona entre ácido diacético de metilglicina (MGDA), diacetato de ácido glutámico (GLDA), diacetato de ácido aspártico (ASDA), hidroxietiliminodiacetato (HEIDA), iminodisuccinato (IDS) y disuccinato de etilendiamina (EDDS), en particular preferentemente de MGDA o GLDA. Una combinación particularmente preferida es, por ejemplo, citrato, (hidro)carbonato y MGDA, así como dado el caso fosfonato.

25 El porcentaje en peso del oro coadyuvante sin fósforo, en particular MGDA y/o GLDA, es preferentemente de 0 a 40 % en peso, en particular de 5 a 30 % en peso, y sobre todo de 7 a 25 % en peso. El uso de MGDA y/o GLDA, en particular de MGDA, en forma de gránulos es particularmente preferido. Los gránulos de MGDA que contienen la menor cantidad de agua posible y/o presentan una menor higroscopicidad (absorción de agua a 25 °C, presión normal) que el polvo no granulado son ventajosos a este respecto. La combinación de al menos tres y, en particular, al menos cuatro coadyuvantes
30 del grupo anterior ha sido demostrada para ser ventajosa para la limpieza y el rendimiento de enjuague de los detergentes de acuerdo con la invención, especialmente los detergentes para lavar vajilla, preferentemente los detergentes para lavavajillas automáticos. También pueden incluirse otros coadyuvantes.

Los policarboxilatos poliméricos también son adecuados como coadyuvantes orgánicos, por ejemplo, las sales de metales
35 alcalinos del ácido poliacrílico o el 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 poliácridatos, que tienen preferentemente un peso molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su superior solubilidad, los poliácridatos de cadena corta de este grupo, que tienen pesos moleculares de 2000 a 10.000 g/mol, y particularmente preferentemente de 3000 a 5.000 g/mol, pueden ser preferidos.

40 El contenido de los agentes de limpieza de acuerdo con la invención, en particular, de detergentes para lavar vajilla, preferentemente de detergentes para lavavajillas automáticos, en policarboxilatos (homo)poliméricos preferentemente es de 0,5 a 20 % en peso, más preferentemente de 2 a 15 % en peso y en particular, de 4 a 10 % en peso.

45 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención, en particular, detergentes para lavar vajilla, preferentemente detergentes para lavavajillas automáticos, pueden además contener como sustancia coadyuvante, 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, donde en particular los valores preferenciales para x son 2, 3 o 4, e y es un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. También son utilizables los 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, que preferentemente tienen una disolución retardada y propiedades de lavado secundarias.

50 En determinados agentes de limpieza de acuerdo con la invención, en particular, detergentes para lavar vajilla, preferentemente detergentes para lavavajillas automáticos, el contenido de silicatos, respecto del peso total del agente de limpieza se limita a cantidades por debajo de 10 % en peso, preferentemente por debajo de 5 % en peso y en particular, por debajo de 2 %.

Además de los coadyuvantes arriba mencionados, los detergentes y agentes de limpieza de la invención también pueden
60 contener hidróxidos de metal alcalino. Estos portadores de álcalis sólo se utilizan en los detergentes en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades inferiores al 10 % en peso, preferentemente inferiores al 6 % en peso, preferentemente inferiores al 5 % en peso, especialmente preferentes entre el 0,1 y el 5 % en peso y en particular, entre el 0,5 y el 5 % en peso, cada uno en función del peso total del detergente. Los agentes alternativos de limpieza de acuerdo con la invención están libres de hidróxidos metálicos alcalinos.

65 Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener tensioactivos, por lo que el grupo de tensioactivos incluye los tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfotéricos.

5 Todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el especialista pueden ser usados como tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, los alquilglucósidos de la fórmula general $RO(G)_x$, en la que R corresponde a una cadena lineal primaria o ramificada de metilo, en particular, en 2 posiciones, el radical alifático ramificado de metilo que contiene de 8 a 22, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, y G es el símbolo que representa una unidad de glucosa que contiene de 5 a 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de los monoglucósidos y oligoglucósidos, es cualquier número entre 1 y 10; preferiblemente x es 1,2 a 1,4.

10 También pueden ser adecuados los tensioactivos no iónicos del tipo de óxido de amina, por ejemplo, N-cocosalquil-N,N-óxido de dimetilamina y N-sebo-alquil-N,N-óxido de dihidroxiethylamina, y de alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos no es preferentemente mayor que la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de ellos.

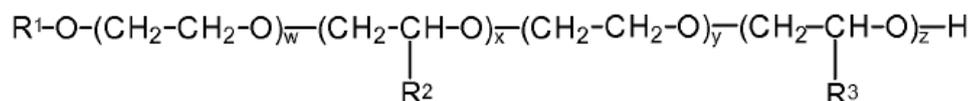
15 Otros tensioactivos adecuados son las amidas de ácidos grasos polihidroxi conocidos como PHFA.

20 Aunque se prefieren los tensioactivos no iónicos de espuma débil, en particular, los alcoxilados, sobre todo los tensioactivos no iónicos de espuma débil etoxilados. Los detergentes para lavavajillas automáticos con especial preferencia contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados.

Por lo tanto, una clase de tensioactivos no iónicos que puede utilizarse como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son los ácidos grasos alcoxilados, preferiblemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo.

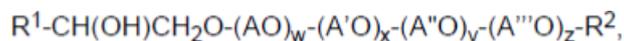
25 Los tensioactivos preferentes a ser utilizados provienen preferentemente de los grupos de alcoholes primarios etoxilados y de mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos estructuralmente más complicados como los tensioactivos de polioxipropileno/ polioxietileno/ polioxipropileno (PO/EO/PO). Tales tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO) se caracterizan por un buen control de la espuma.

30 Los tensioactivos no iónicos adecuados son aquellos que tienen unidades alternas de óxido de etileno y óxido de alquileo. Entre éstos, a su vez, se prefieren los tensioactivos con bloques EO-AO-EO-AO, en los que uno a diez grupos EO o AO se unen entre sí antes de que siga un bloque de los otros grupos. Aquí son preferentes los tensioactivos no iónicos de la fórmula general



35 en la que R^1 representa un resto alquilo C_{6-24} o alqueno de cadena lineal o ramificada, saturado o mono o poliinsaturado; cada grupo R^2 o bien R^3 independientemente entre sí se seleccionaron de $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ y los índices w, x, y, z independientemente entre sí representan números enteros de 1 a 6. De estos son preferentes, en particular, tensioactivos no iónicos, que presentan un resto alquilo C_{9-15} con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno.

En este caso, los tensioactivos no iónicos preferentes son aquellos de la fórmula general



45 en la que

- R^1 representa un resto alquilo C_{6-24} o alqueno de cadena lineal o ramificada, saturado o mono o poliinsaturado;
- R^2 representa H o un resto hidrocarburo lineal o ramificada con 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representa un resto del grupo $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$,
- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, siendo que x, y y/o z también pueden ser 0.

55 Son preferentes, en particular, los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupo final bloqueado, los que según la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R$, además de un resto R^1 , que representan restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 22 átomos de carbono, comprende además un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático R^2 con 1 a 30 átomos de carbono, en la que x representa valores entre 1 y 90, preferentemente valores entre 10 y 80 y en particular, valores entre 20 y 60. En particular, se prefieren los tensioactivos de la fórmula anterior en la que R^1 representa C_7 a C_{13} , x representa un número entero natural de 16 a 28 y R^2 representa C_8 a C_{12} .

60

Además, son preferentes los tensioactivos de la fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de ellos, R^2 representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de ellos, y x es un valor entre 0,5 y 1,5 y y es un valor de al menos 15.

5 Se incluyen en el grupo de estos tensioactivos no iónicos, por ejemplo, los 2-hidroalquiléteres C_{2-26} de alcohol graso-(PO)₁-(OE)₁₅₋₄₀, en particular, también los 2-hidroxidecíléteres C_{8-10} de alcohol graso-(PO)₁-(OE)₂₂. Son especialmente preferentes además tal tensioactivos no iónicos (poli)oxialquilados de grupo final bloqueado 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 representa un resto hidrocarburo lineal o
10 ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí se seleccionó de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, pero preferentemente representa -CH₃, y x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 32, siendo muy especialmente preferentes lo tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 y para y de 0,5 y 1,5.

15 Otros tensioactivos no iónicos que pueden usarse preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupo final cerrado de la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, en la que R^1 y R^2 representan restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor $x > 2$, cada R^3 en la fórmula anterior $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ puede ser diferente. R^1 y R^2 preferentemente son restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferentes restos con 8 a 18 átomos C. Para el resto R^3 son especialmente preferentes H, -CH₃ o -CH₂CH₃. De manera especialmente preferente, los valores para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular, de 6 a 15.

25 Como se ha descrito anteriormente, cada R^3 de la fórmula anterior puede ser diferente si $x > 2$. Esto permite variar la unidad de óxido de alqueno entre los corchetes. Por ejemplo, si x es 3, el radical R^3 puede ser seleccionado para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) o de óxido de propileno ($R^3 = CH_3$) que pueden ser unidas en cualquier orden, por ejemplo (OE)(PO)(OE), (OE)(OE)(PO), (OE)(OE)(OE), (PO)(OE)(PO), (PO)(PO)(OE) y (PO)(PO)(PO)(PO). El valor 3 para
30 x ha sido elegido como ejemplo aquí y puede ser bastante más grande, por lo que el rango de variación aumenta con el incremento de los valores x e incluye, por ejemplo, un gran número de grupos (OE), combinado con un pequeño número de grupos (PO), o viceversa

35 De manera especialmente preferente los alcoholes tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupo final cerrado de la fórmula anterior presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de modo que la fórmula anterior se simplifica a $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En la última fórmula mencionada, R^1 , R^2 y R^3 son como se definió antes y x representa cifras de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y en particular, de 6 a 18. Son especialmente preferente los tensioactivos en los que los restos R^1 y R^2 presentan 9 a 14 átomos C, R^3 representa H y x adopta valores de 6 a 15.

40 Finalmente resultan especialmente efectivos, los tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_wR^2$ en la que
- R^1 representa un resto alquilo C_{6-24} o alqueno de cadena lineal o ramificada, saturado o mono o poliinsaturado;
- R^2 representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- A representa un resto del grupo CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, preferentemente representa CH_2CH_2 , y
45 - w representa valores entre 1 y 120, preferentemente de 10 a 80, en particular, de 20 a 40.

Se incluyen en el grupo de estos tensioactivos no iónicos, por ejemplo, los 2-hidroalquiléteres C_{4-22} de alcohol graso-(OE)₁₀₋₈₀, en particular, también los 2-hidroxidecíléteres C_{8-12} de alcohol graso-(OE)₂₂ y los 2-hidroalquiléteres C_{4-22} de alcohol graso-(OE)₄₀₋₈₀.

50 En varias realizaciones de la invención, en lugar de los antes definidos hidroxietéres mixtos de grupo final bloqueado también pueden utilizarse los correspondientes hidroxietéres mixtos de grupo final no bloqueado. Estos pueden satisfacer las fórmulas anteriores, pero donde R^2 es hidrógeno y R^1 , R^3 , A, A', A'', A''', w , x , y e z son como definido anteriormente.

55 Las composiciones aquí descritas, que comprenden al menos un tensioactivo no iónico, preferentemente un tensioactivo no iónico del grupo de hidroxietéres mixtos, contienen el tensioactivo en varias formas en una cantidad basada en el peso total de la composición de al menos 2 % por peso, preferentemente al menos 5 % por peso. Las cantidades absolutas utilizadas por aplicación pueden ser, por ejemplo, del orden de 0,5-10 g/tarea, y las preferidas del orden de 0,5-5 g/tarea.

60 En particular, son preferentes los tensioactivos no iónicos que tienen un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Surfactante(s) no iónico(s) con un punto de fusión superior a 20°C, preferentemente superior a 25°C, especialmente entre 25 y 60°C y en particular, entre 26,6 y 43,3°C, es(son) especialmente preferente(s).

65 Todos los tensioactivos aniónicos son adecuados como tensioactivos aniónicos en los detergentes para lavar vajillas. Se caracterizan por un grupo aniónico soluble en agua, como un grupo de carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquil lipófilico que contiene aproximadamente 8 a 30 átomos de carbono. Además, la molécula puede contener grupos

de éteres de glicol o poliglicol, grupos de ésteres, éteres y amidas, así como grupos hidroxilo. Los tensioactivos aniónicos adecuados están presentes preferentemente en forma de sales de sodio, potasio y amonio, así como de sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 a 4 átomos de carbono en el grupo del alcohol, pero el zinc, el manganeso(II), el magnesio, el calcio o sus mezclas también pueden servir como contraiones.

5

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

10

En lugar de los tensioactivos antes mencionados o en combinación con ellos, también se pueden usar tensioactivos catiónicos y/o anfotéricos, como las betaínas o los compuestos de amonio cuaternario. Aunque es preferente que no se utilicen tensioactivos catiónicos y/o anfotéricos.

15

Las cantidades indicadas anteriormente para los tensioactivos y coadyuvantes descritos suelen referirse a las cantidades utilizadas cuando el surfactante o el constructor se utilizan solos, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Por lo tanto, es evidente que, si se utilizan varios tensioactivos o coadyuvantes, las cantidades indicadas deben ajustarse en consecuencia.

20

Preferentemente los agentes de la presente invención contienen al menos una preparación enzimática o composición enzimática que contenga una o varias enzimas. Las enzimas adecuadas incluyen, entre otras, proteasas, amilasas, lipasas y hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, y preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; a partir de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para su utilización en agentes de limpieza, que se utilizan en consecuencia preferentemente. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1×10^{-6} a 5 % en peso relacionadas con la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse por métodos conocidos, por ejemplo, el método BCA o el método Biuret.

25

30

Las proteasas pertenecen a las enzimas técnicamente más importantes de todas. Son las enzimas más antiguas para los detergentes y los agentes de limpieza y están contenidas en prácticamente todos los detergentes y agentes de limpieza modernos y eficaces. Causan la degradación de las manchas que contienen proteínas en el material de limpieza. Entre ellas, son especialmente importantes las proteasas de tipo subtilisina (subtilasas, subtilopeptidasas, EC 3.4.21.62), que son proteasas de serina debido a los aminoácidos catalíticamente activos. Actúan como endopeptidasas inespecíficas e hidrolizan los enlaces de amida ácida que se encuentran dentro de los péptidos o proteínas. Su pH óptimo suele estar en el intervalo claramente alcalino. Se brinda una visión general de esta familia, por ejemplo, en el artículo "Subtilasas: Subtilisin-like Proteases" de R. Siezen, páginas 75 a 95 en "Subtilisin enzymes", publicado por R. Bott y C. Betzel, Nueva York, 1996. Las subtilasas están formadas naturalmente por microorganismos. Entre ellas, las subtilisinas secretas de y formadas por especies de *Bacillus* son el grupo más importante dentro de las subtilisinas.

35

40

Ejemplos de proteasas del tipo de las subtilisinas utilizadas en los detergentes son las subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa del *Bacillus lentus*, en particular del *Bacillus lentus* DSM 5483, subtilisina DY y las enzimas termitasa, que se asignarán a las subtilisinas, pero ya no a las subtilisinas en sentido estricto, la proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7, así como las variantes de dichas proteasas que tienen una secuencia de aminoácidos diferente de la de la proteasa de partida. Las proteasas se modifican específicamente o se basan en el azar o utilizan métodos de vanguardia, y, por ejemplo, se optimizan para su uso en detergentes y agentes de limpieza. Esto incluye mutagénesis puntual, mutagénesis de supresión o inserción o fusión con otras proteínas o partes de proteínas. Para la mayoría de las proteasas conocidas del estado del arte, se conocen variantes optimizadas en consecuencia.

45

50

Los ejemplos de amilasas que pueden utilizarse de acuerdo con la invención son las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae*, así como los nuevos desarrollos de las amilasas mencionadas anteriormente que han sido mejoradas para su uso en agentes de limpieza. Además, debe destacarse a este fin la α -amilasa de *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

55

De acuerdo con la invención, las lipasas o cutinasas también pueden utilizarse, en particular por su actividad de ruptura de triglicéridos, pero también para producir perácidos a partir de precursores adecuados in situ. Entre ellas figuran, por ejemplo, las lipasas originalmente disponibles o desarrolladas a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), en particular las que tienen el intercambio de aminoácidos D96L, T213R y/o N233R, en particular preferentemente todos los intercambios D96L, T213R y N233R.

60

Además, se pueden utilizar enzimas que se resumen bajo el término hemicelulasas. Entre ellas se encuentran, por ejemplo, mananasas, xantanasas, pectinasas, pectinesterasas, pectasas de pectato, xiloglucanasas, pullulanas y β -glucanasas.

65

Para aumentar el efecto de blanqueo se pueden utilizar oxidorreductasas, por ejemplo, oxidasas, oxigenas, catalasas, peroxidasas como halo-, cloro-, bromo-, lignin-, glucosa- o manganeso peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De modo ventajoso, se adicionan además compuestos orgánicos preferentes,

especialmente compuestos aromáticos preferentes que interactúan con las enzimas para aumentar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para asegurar el flujo de electrones a las enzimas oxidantes y de los contaminantes cuando los potenciales redox difiere mucho (mediadores).

5 Especialmente durante el almacenamiento, puede protegerse una proteína y/o enzima contra daños como la inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo, por influencias físicas, oxidación o ruptura proteolítica. En el caso de la extracción microbiana de proteínas y/o enzimas, la inhibición de la proteólisis es particularmente preferente, en particular si los agentes también contienen proteasas. Los detergentes pueden contener estabilizadores para este propósito; la provisión de tales agentes constituye una realización preferente de la presente invención.

10 Las proteasas y las amilasas activas para la limpieza no suelen presentarse en forma de la proteína pura, sino más bien en forma de preparados estabilizados adecuados para el almacenamiento y el transporte. Entre estos preparados preconvertidos figuran, por ejemplo, los preparados sólidos obtenidos por granulación, extrusión o liofilización o, en particular, en el caso de los preparados líquidos o en forma de gel, soluciones de enzimas, ventajosamente tan concentradas como sea posible, con un bajo contenido de agua y/o con estabilizadores u otros agentes auxiliares.

15 Alternativamente, las enzimas pueden ser encapsuladas para formas de dosificación tanto sólidas como líquidas, por ejemplo mediante secado por pulverización 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 "núcleo-cubierta" en las que el núcleo que contiene la enzima está cubierto con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. Los ingredientes activos adicionales, como estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueadores o tintes pueden aplicarse en capas. Esas cápsulas se aplican mediante métodos conocidos, por ejemplo, agitando o enrollando la granulación en procesos de lecho fluido. Ventajosamente, estos granulados, por ejemplo, mediante la aplicación de formadores de lámina polimérica, son de bajo polvo y estables en el almacenamiento debido al recubrimiento.

Además, es posible combinar dos o más enzimas para que un solo granulado presente varias actividades enzimáticas.

30 Como puede verse en las explicaciones anteriores, la proteína de la enzima forma sólo una fracción del peso total de los preparados enzimáticos habituales. De acuerdo con la invención, los preparados de proteasa y amilasa utilizados preferentemente contienen entre 0,1 y 40 % en peso, preferentemente entre 0,2 y 30 % en peso, especialmente preferentemente entre 0,4 y 20 % en peso y en particular, entre 0,8 y 10 % en peso de la proteína de la enzima.

35 Se da preferencia en particular a aquellos agentes de limpieza que contienen, en cada caso respecto del 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 preparaciones enzimáticas.

40 Las composiciones descritas aquí también pueden contener estabilizadores de enzimas. Un grupo de estabilizadores son los inhibidores de la proteasa reversibles. El clorhidrato de benzamidina, el bórax, los ácidos bóricos, los ácidos borónicos o sus sales o ésteres se utilizan frecuentemente con este fin, incluyendo sobre todo los derivados de grupos aromáticos, como los ácidos orto, meta o para-sustituidos fenilborónicos, en particular el ácido 4-formilfenil-borónico, o las sales o ésteres de los compuestos mencionados. Los aldehídos peptídicos, es decir, los oligopéptidos con un terminal C reducido, en particular los que consisten en 2 a 50 monómeros, también se utilizan con este fin. La ovomucoide y la leupeptina están entre los inhibidores peptídicos de la proteasa reversible. Los inhibidores peptídicos reversibles específicos de la proteasa subtilisina, así como las proteínas de fusión de la proteasa y los inhibidores peptídicos específicos también son adecuados para este propósito.

45 Otros estabilizadores enzimáticos son los aminoalcoholes como el mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C₁₂, como el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los mencionados ácidos. Los alcoxilatos de amida de ácidos grasos de capa final también son adecuados para este propósito. El especialista conoce otros estabilizadores de enzimas de última generación.

50 En general, el valor del pH del detergente para lavar vajillas puede ajustarse mediante reguladores de pH comunes, por lo que el valor del pH se selecciona en función de la aplicación deseada. En diferentes versiones el valor del pH se encuentra en un intervalo de 5,5 a 10,5, preferentemente de 5,5 a 9,5, todavía preferentemente de 7 a 9, en particular, mayor que 7, especialmente en el intervalo de 7,5 a 8,5. Los ácidos y/o álcalis, preferentemente más álcalis sirven como agentes de ajuste del pH. Los ácidos adecuados en particular son los ácidos orgánicos como el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido glucónico y el ácido amidosulfónico. Además, también pueden utilizarse los ácidos minerales ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico o mezclas de ellos. Las bases adecuadas provienen del grupo de los hidróxidos de metal alcalinos y de metales alcalinotérreos y los carbonatos, en particular, los hidróxidos de metal alcalinos, de los cuales el hidróxido de potasio y es la opción preferida, especialmente el hidróxido de sodio. Sin embargo, los álcalis volátiles son particularmente preferentes, por ejemplo, en forma de amoníaco y/o alcanolaminas, que pueden contener átomos de hasta 9 C en la molécula. La alcanolamina se selecciona preferentemente del grupo formado por mono, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas.

5 Para ajustar y/o estabilizar el valor del pH, el agente de acuerdo con la invención puede también contener una o más sustancias tampón (agentes tampón del INCI), por lo general en cantidades de 0,001 a 5 % en peso. Se prefieren las sustancias tampón que son al mismo tiempo agentes complejos o incluso agentes quelantes (quelantes, agentes quelantes del INCI). Las sustancias tampón especialmente preferentes son el ácido cítrico o los citratos, en particular los citratos de sodio y de potasio, por ejemplo, el citrato trisódico $2H_2O$ y el citrato tripotásico H_2O .

10 Los inhibidores de la corrosión del vidrio evitan la aparición de opacidades, estrías y rayones, pero también la iridiscencia de la superficie del vidrio de los vidrios limpiados a máquina. Los inhibidores de la corrosión del vidrio preferidos provienen del grupo de las sales de magnesio y zinc y de los complejos de magnesio y zinc. En el contexto de la presente invención, el contenido de sal de zinc en detergentes para lavavajillas automáticos preferentemente entre 0,1 a 5 % en peso, preferentemente entre 0,2 a 4 % en peso y en particular, entre 0,4 a 3 % en peso, o el contenido de zinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) entre 0,01 a 1 % en peso, preferentemente entre 0,02 a 0,5 % en peso y en particular, entre 0,04 a 0,2 % en peso, en cada caso en base al peso total del agente que contiene el inhibidor de la corrosión del vidrio. Además, o alternativamente a las sales antes mencionadas (en particular, las sales de cinc) pueden usarse polietileniminas, que se conocen por ejemplo con el nombre Lupasol® (BASF), preferentemente en una cantidad de 0 a 5 % en peso, en particular, de 0,01 a 2 % en peso, como inhibidores de la corrosión del vidrio.

20 Dentro del ámbito de la presente invención, los compuestos de fragancia individuales, por ejemplo, los productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo, pueden utilizarse como aceites o fragancias de perfume. Pero preferentemente se usan mezclas de diferentes fragancias, que juntas crean un aroma atractivo. Estos aceites perfumados también pueden contener mezclas de fragancias naturales, tal como las que se pueden obtener de fuentes vegetales, por ejemplo, aceite de pino, cítricos, jazmín, pachulí, rosas o ylang-ylang.

25 Además, los agentes pueden incluir conservantes. Los conservantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos y/o sus sales, ésteres de ácido carboxílico, amidas ácidas, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales de oxígeno y nitrógeno y formaldehídos, benzamidas, isotiazoles y sus derivados como isotiazolininas e isotiazolinonas, derivados de la ftalimida, derivados de la piridina, compuestos antimicrobianos activos en la superficie, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, lodo-2-propinil-butilcarbamato, yodo, yoduro y peróxidos. Los agentes antimicrobianos preferidos se seleccionan preferentemente del grupo que comprende etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propanglicol, glicerol, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metileno-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, N,N'-(1,10-decandiil-di-1-piridinil-4-ilideno)-bis-(1-octanamina)-dihidrocloruro, N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecanediimidamida, compuestos antimicrobianos cuaternarios activos en la superficie, guanidinas. Pero los conservantes especialmente preferentes se seleccionan del grupo que comprende el ácido salicílico, tensioactivos cuaternarios, en particular, cloruro de benzalconio e isotiazoles y sus derivados como isotiazolininas y isotiazolinonas.

40 En general, la preparación de los detergentes para lavavajilla automático que se describen aquí puede realizarse de diferentes maneras. Los agentes pueden estar disponibles en forma sólida o líquida, así como en una combinación de formas sólidas y líquidas. Las formas sólidas adecuadas son, en particular, polvos, granulados, extruidos, compactados, en particular tabletas. Las formas líquidas basadas en agua y/o disolventes orgánicos pueden ser espesadas, en forma de geles. Los agentes pueden confeccionarse como productos monofásicos o multifásicos. Las fases individuales de los productos multifásicos pueden tener los mismos o diferentes estados de agregación.

45 Una fase en el sentido de la presente invención es un área espacial en la que los parámetros físicos y la composición química son homogéneos. Una fase difiere de otra por varias características, por ejemplo, los ingredientes, las propiedades físicas, el aspecto externo, etc. Preferiblemente, se pueden distinguir visualmente diferentes fases. Así, el consumidor puede distinguir claramente la primera fase, como mínimo, de la segunda fase, como mínimo. Si el detergente o producto de limpieza según la invención tiene más de una primera fase, éstos también pueden distinguirse entre sí a simple vista, por ejemplo, porque difieren entre sí en cuanto al color. Lo mismo se aplica si hay dos o más segundas fases. También en este caso es posible distinguir las fases visualmente, por ejemplo, sobre la base de una diferencia de color o transparencia. Las fases en el sentido de la presente invención son así áreas autónomas que pueden ser distinguidas visualmente por el consumidor a simple vista. Las fases individuales pueden tener diferentes propiedades cuando se utilizan, como la velocidad con la que la fase se disuelve en el agua, por lo que la velocidad y el orden de liberación de los ingredientes contenidos en la fase respectiva.

60 Los detergentes para lavar vajilla pueden estar presentes como cuerpos moldeados. A fin de facilitar la desintegración de esos cuerpos de forma prefabricada, es posible incorporar a esos agentes adyuvantes para la desintegración, los denominados desintegradores de pastillas, a fin de abreviar el tiempo de desintegración. Los desintegradores o aceleradores de la desintegración de las tabletas son sustancias auxiliares que aseguran la rápida desintegración de las tabletas en el agua u otros medios para la rápida liberación de los ingredientes activos. Preferentemente, los adyuvantes de desintegración pueden utilizarse en cantidades de 0,5 a 10 % en peso, preferentemente 3 a 7 % en peso y en particular, de 4 a 6 % en peso, en cada caso en función del peso total del agente que contiene el adyuvante de desintegración.

65

5 Los detergentes para lavavajilla automático descritos aquí son preferentemente prefabricados en unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferentemente la cantidad de sustancias activas de detergente necesarias para un ciclo de limpieza. Las unidades de dosificación preferidas tienen un peso de entre 12 y 30 g, preferentemente entre 14 y 26 g y en particular, entre 15 y 22 g. El volumen de las unidades de dosificación antes mencionadas y su forma espacial son particularmente ventajosos en el sentido de que pueden ser dosificados a través de la cámara de dosificación de un lavavajillas. Por lo tanto, el volumen de la unidad de dosificación es preferentemente entre 10 y 35 ml, preferentemente entre 12 y 30 ml.

10 Los detergentes para lavavajilla automático, en particular, las unidades de dosificación prefabricadas de modo especialmente preferente presentan un revestimiento soluble en agua.

15 El revestimiento soluble en agua se conforma preferentemente con un material de lámina soluble en agua, que se seleccionó del grupo formado por polímeros o mezclas de polímeros. El revestimiento puede formarse de una o dos o más capas de material de lámina soluble en agua. El material de la lámina soluble en agua de la primera capa y de las capas posteriores, si está presente, puede ser el mismo o diferente. Son particularmente preferentes las láminas que pueden ser pegadas y/o selladas a los envases como tubos o almohadillas después de haber sido llenados con un agente.

20 El envase soluble en agua puede tener más cámaras. El producto puede estar contenido en uno o más compartimentos del envoltorio soluble en agua, si lo hay. La cantidad de agente corresponde preferentemente a la dosis completa o media dosis requerida para un ciclo de enjuague.

25 Es preferible que el revestimiento soluble en agua contenga alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico. Los revestimientos solubles en agua que contienen alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico tienen una buena estabilidad con una solubilidad en agua suficientemente alta, en particular, la solubilidad en agua fría.

30 Las láminas solubles en agua adecuadas para la producción del revestimiento soluble en agua se basan en un copolímero de alcohol polivinílico o de alcohol polivinílico cuyo peso molecular está en el intervalo de 5.000 a 1.000.000 g mol^{-1} , preferentemente de 20.000 a 500.000 g mol^{-1} , particularmente preferente de 30.000 a 100.000 g mol^{-1} y en particular, de 40.000 a 80.000 g mol^{-1} .

35 La preparación de alcohol polivinílico por lo general se realiza por hidrólisis de acetato de polivinilo, ya que no es posible la ruta de síntesis directa. Lo mismo se aplica a los copolímeros de alcohol polivinílico, que se producen a partir de copolímeros de acetato de polivinilo. Se prefiere si al menos una capa del revestimiento soluble en agua comprende un alcohol polivinílico cuyo grado de hidrólisis es de 70 a 100 % en moles, preferentemente de 80 a 90 % en moles, particularmente preferente de 81 a 89 % en moles y en particular, de 82 a 88 % moles.

40 A un material de lámina que contenga alcohol polivinílico adecuado para producir el revestimiento soluble en agua puede, además, haberse adicionado un polímero seleccionado del grupo que comprende ácido (met)acrílico conteniendo (co)polímeros, poli(acrilamidas), polímeros de oxazolona, sulfonatos de poliestireno, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, ácido poliláctico o mezclas de los polímeros mencionados. Un polímero adicional preferente es ácido poliláctico.

45 Los copolímeros de alcohol polivinílico preferidos incluyen ácidos dicarboxílicos como monómeros adicionales además del alcohol vinílico. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son el ácido itacónico, el ácido malónico, el ácido succínico y sus mezclas, mientras es preferente el ácido itacónico.

Asimismo, los copolímeros de alcohol polivinílico preferentemente comprenden, además de alcohol vinílico, un ácido carboxílico insaturado etilénicamente, su sal o su éster. Tales copolímeros de alcohol polivinílico contienen, además de alcohol vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico o mezclas de ellos.

50 Puede ser preferible que el material de la lámina contenga otros aditivos. Por ejemplo, el material de la lámina puede contener plastificantes como dipropilenglicol, etilenglicol, glicol dietético, propilenglicol, glicerina, sorbitol, manitol o mezclas de ellos. Otros aditivos incluyen adyuvantes para la liberación, rellenos, agentes reticulantes, tensioactivos, antioxidantes, absorbentes de UV, agentes antibloqueo, antiadhesivos o mezclas de los mismos.

55 Las láminas solubles en agua adecuadas para su uso en los envoltorios solubles en agua de los envases solubles en agua de la invención son láminas que se venden por MonoSol LLC, por ejemplo bajo la designación M8630, C8400 o M8900. Otras láminas adecuadas son las láminas con la designación Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC o Solublon® KL de Aicello Chemical Europe GmbH o las láminas VF-HP de Kuraray.

60 De acuerdo con una realización preferencial, el detergente multi-fase para lavar vajilla está estrechamente rodeado por una lámina soluble en agua.

65 La lámina soluble en agua utilizada para el revestimiento estrecho preferentemente comprende con preferencia particular alcohol polivinílico, como se describió arriba, donde el grosor inicial preferentemente es un grosor de 10 μm a 100 μm , en particular, de 12 μm a 60 μm , especialmente preferente de 15 μm a 50 μm , ante todo de 20 μm a 40 μm , en particular, de 22 μm a 35 μm .

En el caso de un revestimiento estrecho, en cada caso está envuelta una sola porción del detergente o agente de limpieza. Para la dosis única de detergente y agente limpiador, es importante que el revestimiento esté bien adherido a la superficie de las pastillas en cada punto. Idealmente, el envoltorio está incluso bajo tensión, pero esto no es absolutamente necesario. Este ajuste del revestimiento favorece la desintegración: En el primer contacto con el agua, una pequeña cantidad de agua pasará a través del revestimiento en algún momento, aunque no es necesario que se disuelva del todo al principio. En este punto, el agente de estallado contenido en la tableta comienza a hincharse. Esto hace que en el recubrimiento se produzca una repentina rotura debido al aumento de volumen de la tableta. El mecanismo descrito aquí no funciona en el caso de un recubrimiento no ajustado, ya que la tableta puede hincharse sin que el recubrimiento estalle. El uso de un desintegrador hinchable es superior al de un sistema de generación de gas, ya que su efecto disruptivo provocará en cualquier caso la ruptura del revestimiento. En un sistema de evolución de gas, el efecto de estallado puede "desactivarse" debido a un escape del gas por una abertura del revestimiento.

Las dosis únicas de detergente y agente limpiador preferentes de acuerdo con la invención se caracterizan porque la distancia entre la dosis única y el revestimiento soluble en agua en toda la superficie es de 0,1 a 1000 µm, preferentemente de 0,5 a 500 µm, especialmente preferente de 1 a 250 µm y en particular, es de 2,5 a 100 µm.

En una realización preferente en primer lugar el revestimiento de lámina se coloca suelto alrededor de la dosis única de detergente y agente limpiador y se lo suelda y luego se contrae con calor sobre la misma, de modo que se produce un contacto estrecho entre la lámina de embalaje y el concentrado de agente de limpieza. Por lo tanto, las dosis únicas de detergente y agente limpiador de acuerdo con la invención se caracterizan porque el revestimiento es una lámina de embalaje termocontraída sobre esta.

Este revestimiento, por ejemplo, también puede realizarse al colocar una lámina inferior soluble en agua sobre una cadena de transporte o una herramienta de moldeo, luego se colocan una o varias dosis única(s) de detergente y agente limpiador sobre la lámina inferior; a continuación se colocan una lámina superior soluble en agua sobre la(s) dosis de detergente y agente limpiador sobre la lámina inferior, para luego fijar esta sobre la lámina inferior mediante la inclusión de la(s) dosis de detergente y agente limpiador.

De modo alternativo, este paso también puede realizarse mediante una lámina de un solo tramo que en ese caso se coloca como tubo alrededor de las porciones únicas. A continuación, se realiza el sellado y opcionalmente el corte de las láminas. A continuación, puede efectuarse entonces la termocontracción de la lámina mediante la aplicación de aire caliente o radiación infrarroja, opcionalmente con la aplicación de presión.

Tales revestimientos solubles en agua ya se han descrito también en las solicitudes de patente WO 2004/031338 A y WO 2003/099985 A, haciéndose referencia por lo tanto al alcance completo de sus revelaciones.

Entre las formulaciones indicadas a modo de ejemplo de los agentes de la invención figuran, en particular, los detergentes sin fosfato para lavar vajilla. Una formulación ejemplar en la que los polímeros descritos en el presente documento pueden utilizarse como ingrediente adicional en las cantidades indicadas es la siguiente:

Tabla 1: Formulación de detergentes sólidos, libres de fosfato para lavar vajillas (Tab), indicación del principio activo en % en peso respecto del peso total de la formulación (no de acuerdo con la invención):

Materia prima	Cantidad (% en peso)
Citrato de sodio	15,00-20,00
Fosfonato (p.ej. HEDP)	2,50-7,50
MGDA	0,00-25,00
Silicato (disilicato de sodio)	5,00-35,00
Soda	12,50-25,00
Percarbonato de sodio	10,00-15,00
Catalizador de blanqueo	0,02-0,50
TAED	2,00-3,00
Tensioactivo no iónico	2,50-10,00
Copolímero catiónico	0,25-0,75
PVP (reticulado)	0,00-1,50
Polímero que contiene ácido sulfónico	0,5-10,00
Homopolímero de poliacrilato	0,5 -10,00
Proteasa	1,50-5,00
Amilasa	0,50-3,00
Benzotriazol (protección de plateado)	0,00-0,50
Perfume	0,05-0,15
Solución de colorante	0,00-1,00
Acetato de cinc anhidro	0,10-0,30
Sulfato de sodio	0,00-25,00

Agua	0,00-1,50
Agente de ajuste del pH (ácido cítrico)	1,00-1,50
Adyuvante de procesamiento	0,00-5,00

El correspondiente uso del detergente para lavavajilla automático de acuerdo con la invención es también objeto de la invención. La invención también se refiere a un proceso de lavado de vajilla, en particular un proceso de lavado a máquina, en el que se utiliza un detergente para lavar vajilla según la invención. Por lo tanto, además es objeto de la presente solicitud un procedimiento para lavar platos en un lavavajillas, en el cual el agente de la invención está dosificado en el lavavajillas durante el desarrollo de un programa de lavado de platos antes del comienzo del ciclo de lavado principal o durante el curso del ciclo de lavado principal. La dosificación o la introducción del agente de la invención en el interior del lavavajillas puede llevarse a cabo manualmente, pero preferentemente el agente es dosificado mediante la cámara de dosificación en el espacio interior del lavavajilla.

Las realizaciones descritas en el contexto de los agentes de acuerdo con la invención también pueden aplicarse sin inconvenientes a los procedimientos y usos de la invención y viceversa.

Ejemplos

Ejemplo 1: Rendimiento de limpieza

Tabla 2: Ensayos comparativos

Indicación del principio activo en % en peso respecto del peso total de la formulación:							
Materia prima	Fórmula estándar				Fórmula estándar + combinación sulfopolímero + poliacrilato (E1)	Fórmula estándar + sulfopolímero (V1)	Fórmula estándar + poliacrilato (V2)
	%*		g/tarea		Adición	Adición	Adición
	de	a	de	g/tarea	g/tarea	g/tarea	g/tarea
Citrato Na / ácido cítrico	15	20	2	4			
Ácido cítrico (para ajuste de pH)	1	1,5	0,2	0,3			
Fosfonato	2,5	7,5	0,5	1,50			
Silicato	5	35	1	7			
Soda	12,5	25	2,5	5,00			
Percarbonato Na	10	15	2,00	3,00			
Catalizador de blanqueo	0,02	0,5	0,003	0,1			
TAED	2,0	3,0	0,40	0,60			
Tensioactivos no iónicos	2,5	10,0	0,50	2,0			
Benzotriazol	0,0	0,5	0,0	0,1			
Sulfopolímero *					0,6	1,2	0
Poliacrilato (homopolímero)					0,6	0	1,2
Copolímero catiónico	0,25	0,75	0,05	0,15			
PVP entrecruzado	0,00	1,5	0,0	0,30			
Proteasa(s) (tq)	1,5	5,00	0,30	1,00			
Amilasa(s) (tq)	0,5	3,0	0,1	0,60			
Perfume	0,05	0,15	0,01	0,03			
Colorantes	0	1,0	0,00	0,2			
Acetato de cinc	0,1	0,3	0,02	0,06			
Sulfato de sodio	0	25	0,1	5,0			
Agua	0,0	1,5	0,0	0,30			
* respecto de 20 g de peso de tableta							
* copolímero (que contiene AMPS y ácido acrílico)							

El rendimiento de limpieza se determinó en los lavavajillas Bosch en el programa de 40°C. Dureza del agua 21 grados Fahrenheit. Para ello se utilizaron 20 g de las recetas anteriores (Tab). Al final del ciclo de lavado, los platos fueron inspeccionados a simple vista usando una escala del 1 al 10. Cuanto más alto sea el valor, mejor será el rendimiento de la limpieza. Se puede observar que la receta de acuerdo con la invención, que contiene ambos polímeros, muestra un mejor rendimiento de limpieza en diferentes tipos de suciedad, en particular en té, en comparación con las recetas comparativas, que contienen sólo uno de los polímeros (Tabla 3).

Tabla 3: Rendimiento de limpieza

Producto ADW	Té (Assam)	Crema Brûlée	Carne picada
V1	4,9	7,1	4,2
V2	5,7	6,2	4,8
E1	6,7	7,3	5,4

REIVINDICACIONES

1. Detergente para lavavajilla automático que contiene menos de 1 % en peso de fosfato, caracterizado porque el detergente para lavavajillas automáticos contiene:
- (i) al menos un agente de blanqueo;
 - (ii) al menos un catalizador de blanqueo;
 - (iii) al menos un homopolímero de ácidos carboxílicos α,β -insaturados etilénicamente; y
 - (iv) al menos un copolímero que comprende al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico y al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados etilénicamente, estando presentes el al menos homopolímero y el al menos un copolímero en cada caso en una cantidad de entre 0,5 y 5 % en peso, respecto del peso total del agente para lavavajilla.
2. Detergente para lavavajilla automático de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el al menos un homopolímero es un polímero de un ácido carboxílico α,β -insaturado etilénicamente de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, con restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH como se definió previamente o significa -COOH o -COOR⁴, mientras R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, en particular, de ácido acrílico.
3. Detergente para lavavajilla automático de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el al menos un copolímero es un copolímero de
- (i) al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados etilénicamente de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, con restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH, como se definió previamente o representan -COOH o -COOR⁴, en la que R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, en particular, ácido acrílico; y
 - (ii) al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-SO_3H$, en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representan -COOH o -COOR⁴, siendo que 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 opcionalmente existente, 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-, preferentemente al menos un monómero de la fórmula H₂C=CH-X-SO₃H, H₂C=C(CH₃)-X-SO₃H o HO₃S-X-(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H, en la que R⁶ y R⁷ independientemente entre sí se seleccionaron de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ y -CH(CH₃)₂ y X representa un grupo espaciador opcionalmente existente, 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-, más preferentemente un monómero seleccionado del grupo que se compone de 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-hidroxipropansulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencensulfónico, ácido metiloxibencensulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)-propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, metacrilamida de sulfometilo, de máxima preferencia ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico; y
 - (iii) opcionalmente al menos un monómero que contiene grupos de éster de ácido carboxílico α,β -insaturados etilénicamente de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOR^4$, en la que R^1 a R^3 se definieron como se indicó antes y R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, en particular, un alquiléster de un ácido acrílico, de manera especialmente preferente acrilato de etilo.
4. Detergente para lavavajilla automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque
- (i) el al menos un homopolímero presenta una masa molar M_n en el intervalo de 1000 a 20.000 g/mol, más preferentemente de 1100 a 10000 g/mol y especialmente preferente de 1200 a 5000 g/mol; y/o
 - (ii) el al menos un copolímero presenta una masa molar M_n de 2000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 4000 a 25.000 g/mol y en particular, de 5000 a 15.000 g/mol.
5. Detergente para lavavajilla automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la relación de masa del al menos un homopolímero y del al menos un copolímero es de 5:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2.
6. Detergente para lavavajilla automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador de blanqueo se seleccionó del grupo de las sales de metales de transición y complejos de metales de transición intensificadores del blanqueo, preferentemente del complejo de manganeso en el estado de oxidación II, III, IV o V que contienen uno o varios ligando(s) macrocíclico(s) con las funciones de donante N, NR, PR, O y/o S, de manera

especialmente preferente se utilizan los 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 máxima preferencia los ligandos 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me- TACN).

- 5 7. Detergente para lavavajilla automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador de blanqueo está contenido en una cantidad de 0,001 a 0,1 % en peso, preferentemente de 0,01 a 0,05 % en peso respecto del peso total del detergente para lavavajillas automático.
- 10 8. Detergente para lavavajilla automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque
- 15 (1) el al menos un agente de blanqueo se selecciona del grupo que se compone de percarbonato de sodio, perborato de sodio tetrahidratado, perborato de sodio monohidratado, peroxifosfatos, perhidratos de citrato, perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido dipiperazelaico, ácido ftaloiminopérico, ácido diperdodecanedioico, peróxidos de diactilo, ácidos alquilperoxi y ácidos ariloxi, percarbonato de sodio preferente, perborato de sodio tetrahidratado y perborato de sodio monohidratado, más preferentemente percarbonato de sodio; y/o
- 20 (2) el al menos un agente de blanqueo está contenido en una cantidad de 1-35 % en peso y más preferentemente aún de 2-30 % en peso, de 3,5 a 25 % en peso, de 4 a 20 % en peso y especialmente preferente de 5-15 % en peso en el detergente para lavar vajilla, en cada caso referido al peso total del detergente para lavar vajillas; y/o
- (3) el detergente para lavavajillas automático está presenta en forma sólida; y/o
- 25 (4) el detergente para lavavajillas automático está disponible en forma proporcionada previamente; y/o
- (5) el detergente para lavavajillas automático presenta varias composiciones separadas espacialmente entre sí, de las cuales al menos una composición está disponible en forma sólida y/o una composición está disponible en forma líquida; y/o
- (6) el detergente para lavavajillas automáticos contiene al menos un activador de blanqueo; y/o
- 30 (7) el detergente para lavavajillas automático contiene al menos un componente adicional, preferentemente al menos dos componentes adicionales, seleccionados del grupo que se compone de sustancias coadyuvantes, tensioactivos, enzimas, inhibidores de corrosión e inhibidores de corrosión del vidrio, adyuvantes de desintegración, fragancias y portadores de perfume.
9. Uso de un detergente para lavavajillas automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-8 en un procedimiento de lavado de vajilla a máquina.
10. Procedimiento de lavado de vajilla a máquina, caracterizado porque se usa un detergente para lavavajilla automático de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.