



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 260 454**

51 Int. Cl.:
C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02745591 .4**

86 Fecha de presentación : **09.07.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1404801**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

54 Título: **Composición lavavajillas.**

30 Prioridad: **11.07.2001 GB 0116882**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2006

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2006

73 Titular/es: **Reckitt Benckiser N.V.**
Kantoorgebouw de Appelaer
De Fruittuinen 2-12
2132 NZ Hoofddorp, NL

72 Inventor/es: **Wiedemann, R. y**
Guzmann, Marcus

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 260 454 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).

ES 2 260 454 T3

DESCRIPCIÓN

Composición lavavajillas.

5 La presente invención está relacionada con un procedimiento para lavar servicios de mesa manchados en un aparato para lavado de platos automático.

10 El lavado de platos automático, particularmente en aparatos domésticos, es una técnica muy diferente del lavado de tejidos. El lavado doméstico de tejidos se hace normalmente en máquinas construidas a propósito que tienen una acción de volteo. Éstas son muy diferentes de los aparatos para lavado de platos automático domésticos de acción por rociado. La acción por rociado en los últimos tiende a producir espuma. La espuma puede rebosar fácilmente los bajos umbrales de los lavaplatos domésticos y lentificar la acción de rociado, lo cual, a su vez, reduce la acción de limpieza. Por lo tanto, en el ámbito distinto del lavado de platos a máquina doméstico, el uso de tensioactivos de detergentes para lavandería comunes que producen espuma está normalmente restringido. Estos aspectos no son sino una breve
15 ilustración de los imperativos de formulación única en el campo del lavado de platos doméstico.

20 Por motivo de los anteriores imperativos técnicos así como de las necesidades y demandas del consumidor, las composiciones de detergente para lavado de platos automático (DLA) están experimentando cambios y mejoras continuos. Además, los factores medioambientales, tales como la restricción de fosfato, lo atractivo de proporcionar resultados de limpieza siempre mejores con menos producto, proporcionar menos energía térmica y menos agua para ayudar en el proceso de lavado, han conducido todos a la necesidad de composiciones de DLA mejoradas.

25 A pesar de tales continuados cambios para la formulación de las composiciones de DLA, continúa siendo una necesidad mejores procedimientos de lavado de platos y mejores composiciones de DLA, especialmente en lo que se refiere a los resultados de formación de manchas y formación de película.

30 Una forma de mejorar el comportamiento de formación de manchas y formación de película podría ser aumentar la cantidad de tensioactivos presentes en las formulaciones y, simultáneamente, cambiar y mejorar los tensioactivos usados. No obstante, como se indica anteriormente en ésta, las composiciones de DLA tienen la única limitación de requerir composiciones de muy baja formación de jabonaduras lo cual es incompatible con la mayoría de los sistemas tensioactivos e ingredientes usados típicamente en otras composiciones de limpieza. Incluso los tensioactivos de baja formación de espuma pueden generar excesiva formación de espuma cuando su concentración en el licor de lavado excede ciertos niveles.

35 Tradicionalmente, se han usado tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma y bajo punto de enturbiamiento en las formulaciones de DLA a bajos niveles con el fin de evitar el problema de formación de espuma anteriormente mencionado. Pero el comportamiento de ello ha sido generalmente muy limitado debido al requisito de que se usen bajas cantidades de tensioactivos no iónicos con baja formación de espuma.

40 Un enfoque para mejorar el comportamiento del aclarado del detergente para lavado de platos ha sido encerrar un tensioactivo no iónico dentro de las formulaciones de DLA, lo cual significa garantizar que el tensioactivo sobrevive al ciclo de lavado y se libera predominantemente en el ciclo de aclarado.

45 Un ejemplo de esta vía se puede encontrar en la solicitud de patente alemana DE 198 34.180.6 donde el tensioactivo está presente en forma de un cuerpo conformado revestido con un material específico que es sensible al pH y solamente se disuelve tras la caída del pH al comienzo del ciclo de aclarado. Tal revestimiento, no obstante, es estable durante el ciclo de limpieza, es decir, bajo condiciones alcalinas. Esto asegura que el tensioactivo de bajo punto de enturbiamiento sólo se libera en el ciclo de aclarado.

50 Otro ejemplo de esta vía se puede encontrar en la solicitud del PCT n° 95/29982 donde se propone añadir partículas que contienen tensioactivo revestidas a un detergente para lavado de platos. Según esta invención, las partículas se revisten con un material seleccionado de forma que no se funda a las temperaturas encontradas durante el ciclo de lavado, pero se desintegre químicamente de forma gradual a los pHs alcalinos del ciclo de lavado de forma que una cantidad eficaz del aditivo de lavado sobreviva al ciclo de lavado y se libere en el ciclo de aclarado.

55 El documento WO-A-01/40420 describe una pastilla para lavado de platos automático que contiene Polytergent SCF 18B45 como coadyuvante de aclarado revestido con poli-N-isopropilacrilamina para retrasar la liberación del coadyuvante de aclarado hasta el comienzo del ciclo de aclarado. El documento WO-A-00/60047 describe el mismo tensioactivo revestido con cera de parafina para retrasar su liberación. Los documentos WO-A-01/36290 y US-A-6.228.825 describen revestimientos de PVA para retrasar la liberación de un ingrediente activo en un proceso de lavado de platos automático.

60 Este enfoque es oneroso porque requiere la etapa de revestir los materiales que contienen tensioactivo para ser añadidos a la composición para lavado de platos, lo cual complica el procedimiento de fabricación y tiene un elevado impacto sobre el coste de la composición detergente. Además, los materiales propuestos en la solicitud anteriormente mencionada no son beneficiosos en el proceso de lavado de platos puesto que se seleccionan de una clase de materiales cerosos que se sabe que disminuyen los resultados de formación de manchas y formación de película. Además, es digno de mención que el método descrito se aplicaría sólo a sólidos o líquidos soportados por absorbentes sólidos.

ES 2 260 454 T3

Un enfoque diferente ha sido incorporar un elevado contenido de tensioactivo dentro de la formulación de DLA con el fin de conseguir transferir una porción sustancial del tensioactivo al ciclo de aclarado para que actúe allí. Esta vía ha sido propuesta en dos solicitudes de patente (WO 98/32823 A1 y DE 200 14 919 U1) que se basan en el uso de elevadas cantidades de tensioactivos que son transferidos al ciclo de aclarado donde contribuyen a la actuación de aclarado. Ambas descripciones enseñan que es recomendable usar tensioactivos de baja formación de espuma (y, por lo tanto, tensioactivos de bajo punto de enturbiamiento) para impedir los problemas de formación de espuma (véanse los documentos WO 98/32823, página 11, líneas 24-26 y DE 200 14 919 U1, página 4, 3^{er} párrafo).

El problema para conseguir la actuación en el aclarado mediante la incorporación de elevados niveles de tensioactivos no protegidos en las formulaciones de DLA es esencialmente que los tensioactivos con buenas propiedades de revestimiento, tales como los no iónicos etoxilados, forman espuma sustancialmente cuando se incorporan a una formulación de DLA, es decir, cuando son disueltos durante el ciclo de limpieza. Además, aumentar el contenido de tensioactivo (para éstos u otros tensioactivos) para asegurar la deseada transferencia de tensioactivo al ciclo de aclarado, también plantea problemas significativos debido a la excesiva formación de espuma durante el ciclo de limpieza, lo cual es indeseable. Como posibles soluciones se ha propuesto añadir desespumantes específicos o usar una mezcla con tensioactivos específicos de baja formación de espuma, lo cual es, sin embargo, caro y posiblemente afecta al comportamiento del tensioactivo.

Entre las sustancias que han sido propuestas para controlar la formación de espuma de tensioactivos de moderada a elevada formación de espuma en lavaplatos automáticos se pueden citar el supresor de jabonaduras de éster de fosfato de alquilo, supresor de jabonaduras de silicona o sus combinaciones a niveles desde 0% hasta 10%, preferiblemente desde 0,001% hasta 5% de la composición detergente total.

No obstante, los agentes supresores de las jabonaduras son indeseables por una parte porque son materias primas costosas, lo cual tiene impacto en el coste total de las composiciones detergentes generalmente y, por otra parte, porque se pueden depositar sobre las superficies de los artículos que se están lavando deteriorando los resultados de formación de película y formación de manchas obtenidos.

Es un objeto de la presente invención crear un método para limpiar la vajilla en lavaplatos automáticos permitiendo el uso de cantidades moderadas a altas de tensioactivos no iónicos de moderado a alto punto de enturbiamiento.

Para solucionar este objeto, la presente invención crea un procedimiento para el lavado de platos automático usando un producto de limpieza que comprende al menos un tensioactivo que tiene un punto de enturbiamiento en el intervalo desde 20°C hasta 70°C, en el que dicho tensioactivo se libera en el licor de lavado durante el ciclo de limpieza del proceso de lavado de platos automático sólo cuando o después de que la temperatura del licor de lavado haya alcanzado el punto de enturbiamiento de dicho tensioactivo.

La solución propuesta en la presente invención es particularmente eficaz cuando se usa cantidad de tensioactivos de moderado a alto punto de enturbiamiento. Por lo tanto, es una realización preferida de la invención tener un producto de limpieza con un contenido de tensioactivo, basado en una o la completa formulación totalmente funcional para lavado de platos automático, entre 2 y 60% en peso, más preferiblemente entre 4 y 50% en peso, lo más preferiblemente entre 5 y 40% en peso.

En una realización preferida de la invención, el producto de limpieza está contenido en un envase, tal como una hoja o un envase.

La composición y/o el espesor del envase soluble en agua se adapta para asegurar que la liberación del material encerrado en él no se producirá antes de alcanzar una temperatura igual o mayor que el punto de enturbiamiento de los tensioactivos seleccionados.

Preferiblemente, el material soluble en agua del envase comprende un material polimérico. Los materiales poliméricos solubles en agua son conocidos en la técnica y comprenden, por ejemplo, miembros del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico) (opcionalmente parcialmente acetalizado y/o alcoxilado), poli(vinilpirrolidona), poliacrilatos solubles en agua, poliuretano soluble en agua, poli(óxido de etileno), gelatina, derivados de celulosa, y sus mezclas. El envase preferido comprende poli(alcohol vinílico), preferiblemente está hecho de poli(alcohol vinílico). (La expresión poli(alcohol vinílico) como se usa aquí y de ahora en adelante quiere decir que abarca poli(acetatos de vinilo) parcial o completamente hidrolizados que tienen un grado de hidrólisis de al menos 50%, más preferiblemente desde 85 hasta 100%).

La solubilidad del PVA depende de su grado de polimerización y de su grado de hidrólisis y, adicionalmente, se puede modificar hasta un valor deseado por post-tratamiento con aldehídos (acetalización), por acomplejado con iones metálicos (por ejemplo, sales de Ni o Cu) o por tratamiento con dicromatos o agentes de reticulación (por ejemplo, ácido bórico, bórax o dióxido de titanio). Todos estos medios se pueden usar para equiparar las temperaturas de solubilización de la película con el valor del punto de enturbiamiento del tensioactivo para conseguir los beneficios de la invención. Además, también se puede usar el espesor de la película para afinar la disolución de la película.

Preferiblemente, la composición del producto de limpieza comprende otros ingredientes de una formulación para lavado de platos automático, siendo lo más preferiblemente una formulación totalmente funcional completa para la-

ES 2 260 454 T3

vado de platos automático. Es posible encerrar parte de o toda la composición con tal que al menos esté encerrado el tensioactivo de moderado a alto punto de enturbiamiento.

5 Finalmente, la invención se dirige a un método de lavar artículos de mesa manchados en un aparato de lavado de platos automático que comprende tratar dichos artículos de mesa manchados con un baño alcalino acuoso que comprende un producto de limpieza según la invención.

10 La presente invención crea una solución sorprendentemente sencilla de los objetos fundamentales. La esencia de la enseñanza técnica de la presente invención es permitir el uso de tensioactivos por lo demás excesivamente formadores de espuma proporcionando medios para garantizar que el tensioactivo se libere en el ciclo de lavado sólo cuando o después de que la temperatura del licor de lavado haya alcanzado el punto de enturbiamiento del tensioactivo. Esta solución es adicionalmente menos cara y menos difícil de aplicar que los revestimientos de la técnica anterior que funcionan retrasando la liberación del tensioactivo hasta el ciclo de aclarado.

15 El(los) tensioactivo(s), y preferiblemente la formulación de DL[W]A completa, se libera(n) durante el ciclo de lavado, no obstante, con cierto retraso. Este retraso asegura que el tensioactivo sólo se liberará en el momento en el tiempo cuando la temperatura del licor de lavado esté ya sustancialmente aumentada, a saber, a o por encima del punto de enturbiamiento del tensioactivo. A temperaturas por encima del punto de enturbiamiento, los tensioactivos muestran formación de espuma significativamente menor que por debajo, de forma que mediante estos medios se puede asegurar que se minimizará la formación de espuma, incluso estando presente un alto contenido de tensioactivos de altas prestaciones ya en el ciclo de lavado.

25 Todas las ventajas de la invención solamente se conseguirán cuando se usen tensioactivos que tengan un punto de enturbiamiento mayor que la temperatura ambiente, puesto que los tensioactivos con un punto de enturbiamiento a o por debajo de la temperatura ambiente ya mostrarían baja formación de espuma cuando se liberan en el licor de lavado al comienzo del ciclo de limpieza, es decir, cuando el agua no ha sido calentada. Por lo tanto, se va a usar un tensioactivo que tenga un punto de enturbiamiento por encima de la temperatura ambiente, a saber mayor que 20°C. No obstante, el mayor punto de enturbiamiento aceptable es igual a o por debajo de la mayor temperatura alcanzada en todo el ciclo principal. Por lo tanto, es deseable un punto de enturbiamiento mayor que 20°C, pero por debajo de 30 70°C, preferiblemente por debajo de 65°C, lo más preferiblemente por debajo de 55°C, aún lo más preferiblemente por debajo de 45°C.

35 Cualquier medio que pueda retrasar la liberación del tensioactivo que forma espuma en el licor de lavado hasta que la temperatura del licor sea al menos igual al valor del punto de enturbiamiento del tensioactivo se puede usar para conseguir los beneficios de la presente invención.

Uno de tales medios es envolver el tensioactivo o una composición que comprenda el tensioactivo en un envase soluble en agua cuya solubilidad se selecciona de forma que liberará el tensioactivo sólo a la temperatura deseada.

40 Las composiciones de DLA comprenden preferiblemente un sistema de blanqueo que es una fuente de peróxido de hidrógeno, preferiblemente perborato y/o percarbonato, y también comprende preferiblemente un catalizador de blanqueo o un activador de blanqueo.

45 Las composiciones de detergente preferidas en esta invención comprenden además un enzima de proteasa y/o amilasa. Aunque se pueden usar las amilasas convencionales, tales como TERMAMYL[®], con excelentes resultados, las composiciones de DLA preferidas pueden usar amilasas de estabilidad oxidativa aumentada. Tal amilasa está disponible de Novo Nordisk y de Genencor International. La estabilidad oxidativa se aumenta por sustitución del residuo de metionina situado en la posición 197 de B. Licheniformis o la variación de posición homóloga de una amilasa matriz similar. Las proteasas típicas incluyen Esperasa, Savinasa y otras proteasas como las descritas más adelante.

50 La composición abarca (pero no se limita a) composiciones de DLA completamente formuladas en forma líquida en las que se formulan ingredientes adicionales, incluyendo otros enzimas (especialmente proteasas y/o amilasas), junto con otras formas de productos de DLA tales como geles, polvos y pastillas.

55 Todas las partes, porcentajes y relaciones usadas en esta invención están basadas en peso, a menos que se especifique de otra forma. Todos los documentos citados se incorporan, en la parte relevante, en esta invención por referencia.

60 Descripción detallada de la invención

Composiciones para lavado de platos automático

65 Las composiciones para lavado de platos automático usadas en la presente invención comprenden un sistema tensioactivo y, preferiblemente, también incluyen uno o más mejoradores, un agente de blanqueo (tal como una lejía de cloro o una fuente de peróxido de hidrógeno) y/o enzimas desensivos. Los agentes de blanqueo útiles en esta invención incluyen lejías de cloro (por ejemplo, hipoclorito o NaDCC) y fuentes de peróxido de hidrógeno, incluyendo cualquier sal que libere peróxido de hidrógeno, tal como perborato sódico, percarbonato sódico y sus mezclas. También son útiles fuentes de oxígeno disponible tales como lejía de persulfato. En las realizaciones preferidas, están presentes

ES 2 260 454 T3

ingredientes adicionales tales como silicatos solubles en agua (útiles para proporcionar alcalinidad y ayudar a controlar la corrosión), polímeros dispersantes (que modifican e inhiben el crecimiento cristalino de las sales de calcio y/o magnesio), quelantes (que controlan los metales de transición), álcalis (para ajustar el pH) y enzimas deterativas (para ayudar a la limpieza de alimentos duros, especialmente de manchas feculentas y proteináceas). Se pueden añadir materiales adicionales que modifiquen el blanqueo tales como activadores de blanqueo convencionales (por ejemplo, TAED y/o catalizadores de blanqueo), con tal de que cualquiera de tales materiales que modifican el blanqueo se libere de tal manera que sea compatible con los fines de la presente invención. Las composiciones detergentes pueden comprender, además, uno o más coadyuvantes de procesamiento, cargas, perfumes, materiales formadores de partículas de enzima convencionales incluyendo núcleos de enzima o “cosas sin pare”, así como pigmentos, y los similares.

En general, los materiales usados para la producción de composiciones de DLA en esta invención se controlan preferiblemente para la compatibilidad con la formación de manchas/formación de película sobre la cristalería. Los métodos de ensayo para la formación de manchas/formación de película están descritos generalmente en la bibliografía de detergentes para lavado de platos automático, incluyendo métodos de ensayo DIN y ASTM. Ciertos materiales oleosos y materiales insolubles tales como arcillas, así como ácidos grasos de cadena larga o jabones que forman telillas de jabón están, por lo tanto, preferiblemente limitados o excluidos de las presentes composiciones.

Las cantidades de los ingredientes esenciales pueden variar dentro de amplios intervalos, no obstante, las composiciones de detergentes para lavado de platos automático preferidas en esta invención (que tienen típicamente un pH en solución acuosa al 1% por encima de 8, más preferiblemente desde 9,5 hasta 12, lo más preferiblemente desde 9,5 hasta 10,5) son aquellas en las que hay presente: desde 5% hasta 90%, preferiblemente desde 5% hasta 75%, de mejorador; desde 0,1% hasta 40%, preferiblemente desde 0,5% hasta 30% de agente de blanqueo; desde 0,1% hasta 15%, preferiblemente desde 0,2% hasta 10% del sistema tensioactivo; desde 0,0001% hasta 1%, preferiblemente desde 0,001% hasta 0,05%, de un catalizador de blanqueo que contiene metal; y desde 0,1% hasta 40%, preferiblemente desde 0,1% hasta 20% de un silicato soluble en agua. Tales realizaciones completamente formuladas comprenden además típicamente desde 0,1% hasta 15% de un dispersante polimérico, desde 0,01% hasta 10% de un quelante y desde 0,00001% hasta 10% de un enzima deterativo, aunque pueden estar presentes otros ingredientes adicionales o adjuntos. Las composiciones de detergente de esta invención en forma granular limitan típicamente el contenido de agua, por ejemplo, hasta menor que 7% de agua libre, para una mejor estabilidad al almacenamiento.

Las composiciones se pueden formular usando aditivo de blanqueo que contiene cloro, las composiciones de DLA preferidas de esta invención (especialmente aquellas que comprenden enzimas deterativas) están sustancialmente libres de blanqueador de cloro. Por “sustancialmente libres” de blanqueador de cloro se quiere decir que el formulador no añade deliberadamente un aditivo de blanqueo que contiene cloro, tal como un dicloroisocianurato, a la composición de DLA preferida. No obstante, se reconoce que, debido a factores fuera de control del formulador, tal como la cloración del suministro de agua, puede estar presente en el licor de lavado cierta cantidad distinta de cero de blanqueador de cloro. La expresión “sustancialmente libre” se puede construir de forma similar con referencia a la limitación preferida de otros ingredientes.

Con “cantidad eficaz” en esta invención se quiere decir una cantidad que sea suficiente, bajo cualquier condición de ensayo comparativo que se emplee, para aumentar la limpieza de una superficie manchada. Igualmente, la expresión “cantidad catalíticamente eficaz” se refiere a una cantidad de catalizador de blanqueo que contiene metal que sea suficiente, bajo cualquier condición de ensayo comparativo que se emplee, para aumentar la limpieza de una superficie manchada. En el lavado de platos automático, la superficie manchada puede ser, por ejemplo, una taza de porcelana con manchas de té, una taza de porcelana con manchas de lápiz de labios, platos manchados con manchas de almidones sencillos o manchas de alimentos más complejos, o una espátula de plástico manchada con sopa de tomate. Las condiciones del ensayo variarán dependiendo del tipo de aparato de lavado usado y de los hábitos del usuario. Algunas máquinas tienen ciclos de lavado considerablemente más largos que otras. Algunos usuarios eligen usar agua caliente sin gran cantidad de calentamiento dentro del aparato; otros usan llenado de agua caliente o incluso fría, seguido por un calentamiento mediante una resistencia eléctrica incorporada. Por supuesto, el comportamiento de los blanqueadores y enzimas será afectado por tales consideraciones, y los niveles usados en composiciones de detergente y de limpieza completamente formuladas se pueden ajustar apropiadamente.

Tensioactivo no iónico de punto de enturbiamiento moderado a alto

Los tensioactivos no iónicos útiles en las composiciones de DLA están incluidos deseablemente en las presentes composiciones de detergente a niveles desde 2% hasta 60% de la composición. En general, se prefieren los tensioactivos estables al blanqueo. Los tensioactivos no iónicos son generalmente muy conocidos, estando descritos con más detalle en la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk Othmer, 3ª ed., vol. 22, páginas 360-379, “Surfactants and Detergent Systems”, incorporada por referencia en esta invención.

Aunque se puede seleccionar una amplia gama de tensioactivos no iónicos para los fines de los sistemas tensioactivos útiles en las composiciones de DLA, es necesario que el sistema tensioactivo comprenda al menos un tensioactivo no iónico de punto de enturbiamiento moderado a alto como se describe a continuación. “Punto de enturbiamiento”, como se usa en esta invención, es una propiedad muy conocida de los tensioactivos no iónicos que es el resultado del tensioactivo que se hace menos soluble al aumentar la temperatura, la temperatura a la que es observable la aparición de una segunda fase se denomina “punto de enturbiamiento” (véase la obra de Kirk Othmer, páginas 360-362, anteriormente).

ES 2 260 454 T3

Como se usa en esta invención, un tensioactivo no iónico de “punto de enturbiamiento moderado a alto” se define como un tensioactivo no iónico que tiene un punto de enturbiamiento mayor que 20°C pero por debajo de 70°C, preferiblemente por debajo de 65°C, lo más preferiblemente por debajo de 55°C, aún lo más preferiblemente por debajo de 45°C. Por otra parte, el punto de enturbiamiento es preferiblemente mayor que 25°C, lo más preferiblemente mayor que 30°C, de forma que el intervalo preferido para el tensioactivo no iónico de punto de enturbiamiento moderado a alto de la invención está entre 30°C y 45°C.

Se pueden usar varios tensioactivos no iónicos con tal de que posean un punto de enturbiamiento entre 20 y 70°C. Estos tensioactivos no iónicos se denominarán “tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento moderado a alto” en esta memoria descriptiva.

Una posible clase de tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento moderado a alto son los tensioactivos no iónicos etoxilados preparados por la reacción de un alcohol monohidroxilado o alquilfenol con 6 hasta 20 átomos de carbono con, preferiblemente, al menos 12 moles, particularmente preferido al menos 16 moles, y aún más preferido al menos 20 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol.

Los tensioactivos no iónicos particularmente preferidos son los no iónicos de un alcohol graso de cadena lineal con 16-20 átomos de carbono y al menos 12 moles, particularmente preferido al menos 16, y aún más preferido al menos 20 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol.

Los tensioactivos no iónicos pueden comprender adicionalmente unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferiblemente, estas unidades de OP constituyen hasta 25% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso, y aún más preferiblemente hasta 15% en peso, del peso molecular global del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos particularmente preferidos son los alcoholes monohidroxilados o alquilfenoles etoxilados, que comprenden adicionalmente unidades de copolímero de bloques de polioxietileno-polioxipropileno. La porción de alcohol o alquilfenol de tales tensioactivos constituye mayor que 30%, preferiblemente mayor que 50%, más preferiblemente mayor que 70% en peso del peso molecular global del tensioactivo no iónico.

Otra clase de tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento moderado a alto incluye copolímeros de bloques inversos de polioxietileno y polioxipropileno y copolímeros de bloques de polioxietileno y polioxipropileno iniciados con trimetilolpropano.

Otra clase preferida de tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento moderado a alto se puede describir por la fórmula:



donde R^1 representa un grupo hidrocarbonado alifático de cadena lineal o ramificada con 4-18 átomos de carbono o sus mezclas, R^2 representa un resto hidrocarbonado alifático de cadena lineal o ramificada con 2-26 átomos de carbono o sus mezclas, x es un valor entre 0,5 y 1,5 e y es un valor de al menos 15.

Otro grupo preferido de tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento moderado a alto son los no iónicos polioxialquilados rematados terminalmente de fórmula:



donde R^1 y R^2 representan grupos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada, con 1-30 átomos de carbono, R^3 representa hidrógeno o un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x es un valor entre 1 y 30, y y k y j son valores entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 5. Cuando el valor de x es ≥ 2 , cada R^3 en la fórmula anterior puede ser diferente. R^1 y R^2 son preferiblemente grupos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada, con 6-22 átomos de carbono, donde son particularmente preferidos los grupos con 8-18 átomos de carbono. Para el grupo R^3 son particularmente preferidos H, metilo o etilo. Los valores para x particularmente preferidos están comprendidos entre 1 y 20, preferiblemente entre 6 y 15.

Como se describe anteriormente, en el caso de que $x \geq 2$, cada R^3 en la fórmula puede ser diferente. Por ejemplo, cuando $x=3$, el grupo R^3 se podría elegir para formar unidades de óxido de etileno ($R^3=H$) u óxido de propileno ($R^3=metilo$) que se pueden usar en todo orden sencillo, por ejemplo, (OP)(OE)(OE), (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor de 3 para x es sólo un ejemplo y se pueden elegir valores mayores por lo cual resultaría un mayor número de variaciones de unidades de (OE) y (OP).

Los alcoholes polialcoxilados rematados terminalmente particularmente preferidos de la fórmula anterior son aquellos donde $k=1$ y $j=1$ originando moléculas de fórmula simplificada:



ES 2 260 454 T3

El uso de mezclas de diferentes tensioactivos no iónicos es particularmente preferido, por ejemplo, mezclas de alcoholes alcoxilados y alcoholes alcoxilados que contienen grupo hidroxilo.

Método para medir el perfil de espuma de tensioactivos en un lavaplatos automático

5 Más adelante se describe un método para la evaluación del poder de supresión de las jabonaduras de composiciones de detergente para el lavado de platos automático y/o aditivos que contienen los ingredientes de formación de espumas midiendo la eficacia en RPM del brazo del lavaplatos.

10 Equipo: Un lavaplatos Bosch (modelo Boschaqua SGS 6902) equipado con un Pt 100, un sensor (inductivo) (Turck Corp., modelo: BI10U/Q14/AP6X2), contador de revoluciones (Turck Corp., modelo: MS25/UI/230VAC), bus manager/32 (Delphin Systeme Corp.), Data-logger Lab-Message 8F (Delphin Systeme Corp.), conectado a un ordenador personal. Los datos se recogen con Delphin Mhouse-Software (Delphin Systeme Corp.).

15 Los datos se recogen como sigue. Se fija el sensor de proximidad a la bandeja del fondo del lavaplatos sobre un soporte de metal. El sensor mira hacia arriba hacia el brazo lavaplatos rotativo de la máquina (distancia aproximadamente 1-1,5 cm desde el brazo rotativo). Cada paso del brazo rotativo se mide por el sensor y se registra. Los pulsos registrados por el ordenador se convierten en rotaciones por minuto (RPM) del brazo del fondo contando pulsos en un intervalo de 60 segundos. La velocidad de rotación del brazo es directamente proporcional a la cantidad de jabonaduras en la máquina y en la bomba del lavaplatos (es decir, cuando más jabonaduras se producen, más lenta es la rotación del brazo).

20 Procedimiento: El siguiente procedimiento se puede usar para evaluar el comportamiento de formación de espuma de las composiciones de detergente para lavado de platos automático y/o los aditivos así como los sistemas de tensioactivo/antiespumante para uso en máquinas de lavado de platos domésticas.

25 La máquina se arranca en el programa normal de 55°C (2°dH) y se controlan las RPM a lo largo de todo el ciclo compuesto sustancialmente de un preaclarado (sin detergente presente), un lavado principal (en el que se dosifica el detergente) y el aclarado final. En el lavado principal, en el momento en el que se abre la cámara de dosificación, se añade al licor de lavado la composición de detergente para lavado de platos automático (que contiene opcionalmente otros ingredientes) y 3 g de huevo entero (mezclado) (las composiciones se añaden abriendo la puerta frontal de la máquina y colocando un vaso de precipitados que contiene la composición/huevo al revés en la bandeja superior).

30 Las RPM en el prelavado y en ausencia de composición se usan como testigo y el valor de RPM registrado se toma como las RPM ideal (R1). En el ciclo de lavado y después de la adición de las composiciones de detergente para lavado de platos automático y/o aditivos (que contienen opcionalmente otros ingredientes) y 3 g de huevo entero (mezclado), se controlan las RPM. El valor obtenido como promedio para los primeros 10 minutos se usa como valor de RPM para la composición (R2). La supresión de jabonaduras se calcula siguiendo la fórmula:

$$40 \quad R2 \times 100 / R1 = x \quad (x = \text{eficacia de supresión de jabonaduras en } \%)$$

Opcionalmente, el método también se puede usar para el ensayo de composiciones para uso en el ciclo de aclarado. En este caso, los primeros 10 minutos después de la adición de la composición para uso en el coadyuvante de aclarado se usan para registrar y calcular R2.

45 Para que un tensioactivo/composición sea considerado adecuado debe producir un valor para x preferiblemente mayor que 50%, más preferiblemente mayor que 65%, lo más preferiblemente mayor que 80%.

Mejoradores

50 En las composiciones de esta invención se pueden incluir opcionalmente mejoradores del detergente distintos de silicatos para ayudar a controlar la dureza mineral. Se pueden usar mejoradores inorgánicos así como orgánicos. Los mejoradores se usan en el lavado de platos automático para ayudar en la eliminación de manchas en partículas.

55 El nivel de mejorador puede variar ampliamente. Las composiciones comprenden típicamente al menos 1% de mejorador. Las composiciones de altas prestaciones comprenden típicamente desde 5% hasta 90%, más típicamente desde 5% hasta 75% en peso del mejorador del detergente. No obstante, no se excluyen niveles menores o mayores.

60 Los mejoradores del detergente inorgánicos o que no contienen fosfato incluyen, pero no se limitan a, fosfonatos, ácido fítico, silicatos, carbonatos (incluyendo bicarbonatos y sesquicarbonatos), sulfatos, citrato, zeolita o silicato laminar y aluminosilicatos.

65 Los mejoradores del detergente orgánicos apropiados incluyen una amplia variedad de compuestos de policarboxilato. Como se usa en esta invención, "policarboxilato" se refiere a compuestos que tienen una pluralidad de grupos carboxilato, preferiblemente al menos 3 carboxilatos. El mejorador de policarboxilato se puede añadir generalmente a la composición en forma ácida, pero también se puede añadir en forma de una sal neutralizada o "sobresulfada". Cuando se utiliza en forma de sal, se prefieren sales de metal alcalino tales como sodio, potasio y litio o de alcanolamonio.

ES 2 260 454 T3

Incluidos entre los mejoradores de policarboxilato están varias categorías de materiales útiles. Una importante categoría de mejoradores de policarboxilato abarca los éter-policarboxilatos, incluyendo oxidisuccinato.

5 Otros mejoradores de la detergencia útiles incluyen los éter-hidroxipolicarboxilatos, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinil-metil-éter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido de ácidos poliacéticos tales como ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico, y sus sales solubles.

10 Los mejoradores de citrato, por ejemplo, ácido cítrico y sus sales solubles (particularmente la sal sódica), son mejoradores de policarboxilato de importancia particular para detergentes de lavandería y formulaciones para lavado de platos automático de altas prestaciones debido a su disponibilidad a partir de recursos renovables y su biodegradabilidad. Los citratos también se pueden usar en combinación con zeolita, los anteriormente mencionados tipos BRITESIL, 15 y/o mejoradores de silicato laminar. Los oxidisuccinatos también son útiles en tales composiciones y combinaciones.

Donde se puedan usar mejoradores basados en fósforo, se pueden usar los diversos fosfatos de metal alcalino tales como los muy conocidos tripolifosfatos sódicos, pirofosfato sódico y ortofosfato sódico. También se pueden usar mejoradores de fosfonato tales como etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato y otros fosfonatos conocidos, aunque tales 20 materiales son más comúnmente usados en un modo de bajo nivel como quelantes o estabilizadores.

Los mejoradores del detergente de fosfato para uso en las composiciones de DLA son muy conocidos. Incluyen, pero no se limitan a, las sales de metal alcalino, amonio y alcanolamonio de polifosfatos (ejemplificadas por los tripolifosfatos, pirofosfatos y metafosfatos poliméricos vítreos).

25 Los niveles preferidos de mejoradores de fosfato en esta invención son desde 10% hasta 75%, preferiblemente desde 15% hasta 50%, de mejorador de fosfato.

Agentes de blanqueo

30 Las fuentes de peróxido de hidrógeno están descritas en detalle en la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk Othmer, 4ª ed. (1992, John Wiley & Sons), vol. 4, páginas 271-300 "Bleaching Agents (Survey)" incorporada en esta invención, e incluyen las diversas formas de perborato sódico y percarbonato sódico, incluyendo varias formas revestidas y modificadas. Una "cantidad eficaz" de una fuente de peróxido de hidrógeno es cualquier cantidad capaz 35 de mejorar de forma medible la eliminación de manchas (especialmente de manchas de té) de vajilla manchada comparada con una composición exenta de fuente de peróxido de hidrógeno cuando la vajilla manchada es lavada por un consumidor en un lavaplatos automático doméstico en presencia de álcali.

Más generalmente, una fuente de peróxido de hidrógeno en esta invención es cualquier compuesto o mezcla apropiados que, bajo las condiciones de uso del consumidor, proporciona una cantidad eficaz de peróxido de hidrógeno. 40 Los niveles pueden variar ampliamente y están normalmente en el intervalo desde 0,1% hasta 70%, más típicamente desde 0,5% hasta 30%, en peso de las composiciones de DLA en esta invención.

La fuente preferida de peróxido de hidrógeno usada en esta invención puede ser cualquier fuente apropiada, incluyendo el propio peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, en esta invención se pueden usar perborato, por ejemplo, 45 perborato sódico (cualquier hidrato pero preferiblemente el mono o tetrahidrato), peroxihidrato de carbonato sódico, o las sales de percarbonato equivalentes, peroxihidrato de pirofosfato sódico, peroxihidrato de urea o peróxido sódico. También son útiles las fuentes de oxígeno disponibles tales como lejía de persulfato. Son particularmente preferidos el perborato sódico monohidrato y el percarbonato sódico. También se pueden usar mezclas de cualquier fuente de 50 peróxido de hidrógeno apropiada.

Aunque no se prefieren para las composiciones de DLA que comprenden enzimas deterativas, las composiciones de la presente invención también pueden comprender como agente de blanqueo un material de blanqueo de tipo cloro. 55 Tales agentes son muy conocidos en la técnica, e incluyen, por ejemplo, dicloroisocianurato sódico ("NaDCC").

Aunque las composiciones de DLA eficaces en esta invención pueden comprender sólo el sistema tensioactivo no iónico y mejorador, las composiciones de DLA completamente formuladas también comprenderán típicamente otros materiales adjuntos de detergente para lavado de platos automático para mejorar o modificar el comportamiento. Estos 60 materiales se seleccionan según sea apropiado para las propiedades requeridas de una composición para lavado de platos automático.

Materiales adjuntos

Los ingredientes o adjuntos deterativos incluidos opcionalmente pueden incluir uno o más materiales para ayudar o aumentar el comportamiento de limpieza, tratamiento del sustrato que se va a limpiar, o ser diseñados para 65 mejorar la estética de las composiciones. Se seleccionan adicionalmente basados en la forma de la composición, es decir, si la composición se va a vender como forma líquida, pasta (semisólida) o sólida (incluyendo pastillas y las formas granulares preferidas para las presentes composiciones). Los adjuntos que también se pueden incluir a sus

ES 2 260 454 T3

niveles convencionales establecidos por la técnica para uso (generalmente, los materiales adjuntos comprenden, en total, desde 30% hasta 99,9%, preferiblemente desde 70% hasta 95%, en peso, de las composiciones), incluyen otros ingredientes activos tales como los mejoradores sin fosfato, quelantes, enzimas, supresores de las jabonaduras, polímeros dispersantes (por ejemplo, de BASF Corp. o Rohm & Haas), motas de color, para el cuidado de la plata, agentes antideslustre y/o anticorrosión, colorantes, cargas, germicidas, fuentes de alcalinidad, hidrótrofos, antioxidantes, agentes estabilizadores de los enzimas, perfumes, agentes de solubilización, soportes, coadyuvantes de procesamiento, pigmentos, agentes de control del pH y, para formulaciones líquidas, disolventes, como se describe en detalle a continuación.

10 *Enzimas deterativas*

“Enzima deterativa”, como se usa en esta invención, significa cualquier enzima que tenga un efecto beneficioso de limpieza, eliminación de manchas o de otra forma en una composición de DLA. Los enzimas deterativos preferidos son las hidrolasas tales como proteasas, amilasas y lipasas. Las amilasas y/o proteasas son altamente preferidas para el lavado de platos automático, incluyendo tanto los tipos actuales comercialmente disponibles como los tipos mejorados que, aunque más compatibles con el blanqueador, tienen un grado residual de susceptibilidad a la desactivación por el blanqueador.

En general, como se indica, las composiciones de DLA preferidas en esta invención comprenden uno o más enzimas deterativos. Si sólo se usa un enzima, es preferiblemente un enzima amiolítico cuando la composición es para uso para lavado de platos automático. Para el lavado de platos automático es altamente preferida una mezcla de enzimas proteolíticos y enzimas amiolíticos. Más generalmente, los enzimas que se van a incorporar incluyen proteasas, amilasas, lipasas, celulasas y peroxidasas, así como sus mezclas. También se pueden incluir otros tipos de enzimas. Pueden ser de cualquier origen apropiado, tal como origen vegetal, animal, bacteriano, fúngico o de levadura. No obstante, su elección está regida por diversos factores tales como pH-actividad y/o estabilidad óptima, termoestabilidad, estabilidad frente a detergentes activos, mejoradores, etc. A este respecto, se prefieren los enzimas bacterianos o fúngicos, tales como amilasas y proteasas bacterianas y celulasas fúngicas.

Los enzimas se incorporan normalmente en las presentes composiciones de detergente a niveles suficientes para dar una “cantidad eficaz para la limpieza”. La expresión “cantidad eficaz para la limpieza” se refiere a cualquier cantidad capaz de producir un efecto de limpieza, eliminación de manchas o eliminación de suciedad sobre sustratos tales como tejidos, vajilla y similares. Puesto que los enzimas son materiales catalíticos, tales cantidades pueden ser muy pequeñas. En términos prácticos, para las preparaciones comerciales actuales, cantidades típicas son hasta 5 mg en peso, más típicamente 0,01 mg hasta 3 mg, de enzima activo por gramo de la composición. Dicho de otra forma, las composiciones de esta invención comprenderán típicamente desde 0,001% hasta 6%, preferiblemente 0,01%-1% en peso de una preparación de enzima comercial. Los enzimas de proteasa están normalmente presentes en tales preparaciones comerciales a niveles suficientes para dar desde 0,005 hasta 0,1 unidades Anson (UA) de actividad por gramo de composición. Para fines de lavado de platos automático, puede ser deseable aumentar el contenido de enzima activo de las preparaciones comerciales con el fin de minimizar la cantidad total de materiales no catalíticamente activos aportados y, por ello, mejorar los resultados de formación de manchas/formación de película.

Sistema estabilizador del enzima

Las composiciones que contienen enzima, especialmente composiciones líquidas, en esta invención pueden comprender desde 0,001% hasta 10%, preferiblemente desde 0,005% hasta 8%, lo más preferiblemente desde 0,01% hasta 6%, en peso, de un sistema estabilizador del enzima. El sistema estabilizador del enzima puede ser cualquier sistema estabilizador que sea compatible con el enzima deterativo. Tales sistemas estabilizadores pueden comprender ion calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácido carboxílico de cadena corta, ácido borónico y sus mezclas.

El sistema estabilizador de los DLAs de esta invención puede comprender además desde 0 hasta 10%, preferiblemente desde 0,01% hasta 6% en peso, de depuradores de lejía de cloro, añadidos para impedir que las especies de lejía de cloro presentes en muchos suministros de agua ataquen e inactiven los enzimas, especialmente bajo condiciones alcalinas.

Adjuntos de blanqueo opcionales

Activadores del blanqueo

Preferiblemente, el componente de blanqueo de peróxido en la composición se formula con un activador (precursor de perácido). El activador está presente a niveles desde 0,01% hasta 15%, preferiblemente desde 0,5% hasta 10%, más preferiblemente desde 1% hasta 8%, en peso de la composición. Los activadores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en tetraacetiltilendiamina (TAED), activadores de blanqueo sustituidos cuaternarios (ABSC), benzoilcaprolactama (BzCL), 4-nitrobenzoilcaprolactama, 3-clorobenzoilcaprolactama, oxibencenosulfonato de benzoilo (OBSB), oxibencenosulfonato de nonanoilo (OBSN), benzoato de fenilo (BzF), oxibencenosulfonato de decanoilo (OBS₁₀), benzoilvalerolactama (BZVL), oxibencenosulfonato de octanoilo (OBS₈), ésteres perhidrolizables, y sus mezclas, lo más preferiblemente benzoilcaprolactama y benzoilvalerolactama.

ES 2 260 454 T3

La relación molar de compuesto blanqueador de peróxido (como AvO) a activador de blanqueo en la presente invención varía generalmente desde al menos 1:1, preferiblemente desde 20:1, hasta 1:1, más preferiblemente desde 10:1 hasta 3:1.

5 Se prefieren los activadores de blanqueo de TAED y de amonio sustituido cuaternario. Las estructuras de ABSC preferidas son las que comprenden un grupo nitrilo descrito además en los documentos WO 96/40661 A1, EP 0 303 520 A2 y EP 0 790 244 A1, incorporados en esta invención por referencia.

Catalizadores de blanqueo que contienen metal

10 La composición puede utilizar catalizadores de blanqueo que contienen metal que sean eficaces para uso en las composiciones de DLA. Los preferidos son los catalizadores de blanqueo que contienen manganeso y cobalto.

15 Como cuestión práctica, y no a modo de limitación, las composiciones de limpieza y procedimientos de limpieza de esta invención se pueden ajustar para dar del orden de al menos una parte por cien millones de la especie catalítica de blanqueo activa en el medio de lavado acuoso, y darán preferiblemente desde 0,01 ppm hasta 25 ppm, más preferiblemente desde 0,05 ppm hasta 10 ppm, y lo más preferiblemente desde 0,1 ppm hasta 5 ppm, de la especie catalítica de blanqueo en el licor de lavado. Con el fin de obtener tales niveles en el licor de lavado de un proceso de lavado de platos automático, las composiciones para lavado de platos automático típicas en esta invención comprenderán desde 0,0005% hasta 0,2%, más preferiblemente desde 0,004% hasta 0,08%, de catalizador de blanqueo en peso de las composiciones de limpieza.

Variación del pH y tamponamiento

25 Muchas composiciones de detergente en esta invención estarán tamponadas, es decir, son relativamente resistentes a la caída del pH en presencia de manchas ácidas. No obstante, otras composiciones en esta invención pueden tener excepcionalmente baja capacidad de tamponamiento, o pueden estar sustancialmente no tamponadas. Las técnicas para controlar o variar el pH a los niveles de uso recomendados incluyen más generalmente el uso no sólo de tampones, sino también álcalis, ácidos, sistemas de salto de pH, recipientes de doble compartimiento, etc. adicionales y son muy conocidas para los expertos en la técnica.

30 La composición puede comprender un componente de ajuste del pH seleccionado de sales inorgánicas alcalinas solubles en agua y mejoradores orgánicos o inorgánicos solubles en agua. Los componentes de ajuste del pH se seleccionan de forma que, cuando se disuelva el DLA en agua a una concentración de 1.000-10.000 ppm, el pH permanezca en el intervalo por encima de 8, preferiblemente desde 9,5 hasta 11. El componente de ajuste del pH sin fosfato preferido de la invención se selecciona del grupo que consiste en:

1. carbonato o sesquicarbonato sódico;
- 40 2. silicato sódico, preferiblemente silicato sódico hidratado que tiene una relación de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ desde 1:1 hasta 2:1, y sus mezclas con cantidades limitadas de metasilicato sódico;
3. citrato sódico;
- 45 4. ácido cítrico;
5. bicarbonato sódico;
6. borato sódico, preferiblemente bórax;
- 50 7. hidróxido sódico; y
8. mezclas de (i)-(vii).

55 Ilustrativas de los sistemas componentes de ajuste del pH altamente preferidos son mezclas binarias de citrato sódico granular con carbonato sódico anhidro, y mezclas de tres componentes de citrato sódico trihidrato granular, ácido cítrico monohidrato y carbonato sódico anhidro.

60 La cantidad de componente de ajuste del pH en la composición es preferiblemente desde 1% hasta 50% en peso de la composición. En una realización preferida, el componente de ajuste del pH está presente en la composición de DLA en una cantidad desde 5% hasta 40%, preferiblemente desde 10% hasta 30% en peso.

65 Para las composiciones en esta invención que tengan un pH entre alrededor de 9,5 y 11 de la solución de lavado inicial, las realizaciones de DLA particularmente preferidas comprenden, en peso de DLA, desde 5% hasta 40%, preferiblemente desde 10% hasta 30%, lo más preferiblemente desde 15% hasta 20%, de citrato sódico con desde 5% hasta 30%, preferiblemente desde 7% hasta 25%, lo más preferiblemente desde 8% hasta 20% de carbonato sódico.

ES 2 260 454 T3

El sistema de ajuste del pH esencial se puede complementar (es decir, para el secuestro mejorado en agua dura) con otras sales mejoradoras de la detergencia opcionales seleccionadas de mejoradores de la detergencia sin fosfato conocidas en la técnica, que incluyen los diversos boratos, hidroxisulfonatos, poliactatos y policarboxilatos de metal alcalino, amonio o amonio sustituido solubles en agua.

5

Silicatos solubles en agua

La composición de detergente para lavado de platos automático puede comprender además silicatos solubles en agua. Los silicatos solubles en agua en esta invención son cualquier silicato que sea soluble hasta el punto en que no afecten negativamente a las características de formación de manchas/formación de película de la composición de DLA.

10

Ejemplos de silicatos son metasilicato sódico y, más generalmente, los silicatos de metal alcalino, particularmente aquellos que tienen una relación de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ en el intervalo 1,6:1 hasta 3,2:1, y silicatos laminares, tales como los silicatos sódicos laminares descritos en la patente de Estados Unidos 4.664.839, expedida el 12 de mayo de 1987 a H. P. Rieck, de los cuales se prefiere el material comercializado por Clariant bajo el nombre Na SKS-6 (que es la forma $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ de silicato laminar).

15

Los silicatos particularmente útiles en aplicaciones para lavado de platos automático (DLA) incluyen silicatos de relación 2 hidratados granulares tales como BRITESIL[®] H20, de PQ Corp., y el BRITESIL[®] H24 de fuente común, aunque se pueden usar calidades líquidas de diversos silicatos cuando la composición de DLA tiene forma líquida. Dentro de los límites de seguridad, se pueden usar metasilicato sódico o hidróxido sódico solos o en combinación con otros silicatos en un contexto de DLA para promover el pH de lavado hasta un nivel deseado.

20

Agentes quelantes

La composición también puede contener opcionalmente uno o más secuestrantes selectivos de metal de transición, “quelantes” o “agentes quelantes”, por ejemplo, agentes quelantes de hierro y/o cobre y/o manganeso. Los agentes quelantes apropiados para uso en esta invención se pueden seleccionar del grupo que consiste en aminocarboxilatos, fosfonatos (especialmente los aminofosfonatos), agentes quelantes aromáticos sustituidos polifuncionalmente, y sus mezclas. Los agentes quelantes comerciales para uso en esta invención incluyen la serie DEQUEST[®] y los quelantes de Monsanto, DuPont y Nalco Inc.

30

Los aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales están más ilustrados por etilendiaminotetraacetatos, N-hidroxietyl-etilendiaminotriacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiaminotetrapropionatos, trietilentetraaminohexaacetatos, dietilentriaminopentaacetatos y etanoldiglicinas y sus sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido. En general, se pueden usar mezclas quelantes para una combinación de funciones, tales como el control de metales de transición múltiples, estabilización del producto a largo plazo y/o control de óxidos e/o hidróxidos de metal de transición precipitados.

35

Los aminofosfonatos también son apropiados para uso como agentes quelantes en las composiciones de la invención cuando sean aceptables al menos bajos niveles de fósforo total en las composiciones de detergente, e incluyen los etilendiaminotetrakis(metilenfosfonatos) y los dietilentriaminopentakis(metilenfosfonatos).

40

Preferiblemente, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de 6 átomos de carbono.

45

Si se utilizan, los agentes quelantes o secuestrantes selectivos de metal de transición comprenderán preferiblemente desde 0,001% hasta 10%, más preferiblemente desde 0,05% hasta 1%, en peso de la composición en esta invención.

50

Polímeros dispersantes

La composición puede contener adicionalmente un polímero dispersante. Cuando está presente, un polímero dispersante en las presentes composiciones de DLA está típicamente a niveles en el intervalo desde 0 hasta 25%, preferiblemente desde 0,5% hasta 20%, más preferiblemente desde 1% hasta 8% en peso de la composición de DLA. Los polímeros dispersantes son útiles para mejorar el comportamiento de formación de película de las presentes composiciones de DLA, especialmente en realizaciones de mayor pH, tales como aquellas en las que el pH de lavado excede de 9,5. Son particularmente preferidos los polímeros que inhiben la deposición de carbonato cálcico o silicato magnésico sobre la vajilla.

55

Los polímeros dispersantes apropiados para uso en esta invención están ilustrados adicionalmente por los polímeros formadores de película descritos en la patente de Estados Unidos n° 4.379.080 (Murphy), expedida el 5 de abril de 1983.

60

Los polímeros apropiados están preferiblemente al menos parcialmente neutralizados o son sales de metal alcalino, amonio o amonio sustituido (por ejemplo, mono, di o trietanolamonio) de ácidos policarboxílicos. Las sales de metal alcalino, especialmente sodio, son las más preferidas. Aunque el peso molecular del polímero puede variar en un amplio intervalo, es preferiblemente desde 1.000 hasta 500.000, más preferiblemente es desde 1.000 hasta 250.000,

65

ES 2 260 454 T3

y lo más preferiblemente, especialmente si el DLA se usa en aparatos para lavado de platos automático en Norte América, es desde 1.000 hasta 5.000.

Otros polímeros dispersantes apropiados incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos n° 3.308.067, expedida el 7 de marzo de 1967 a Diehl. Los ácidos monoméricos insaturados que se pueden polimerizar para formar polímeros dispersantes apropiados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilmalónico. La presencia de segmentos monoméricos que no contienen radicales carboxilato, tales como metil-vinil-éter, estireno, etileno, etc., es apropiada con tal que tales segmentos no constituyan mayor que 50% en peso del polímero dispersante.

También se pueden usar copolímeros de acrilamida y acrilato que tengan un peso molecular desde 3.000 hasta 100.000, preferiblemente desde 4.000 hasta 20.000, y un contenido de acrilamida menor que 50%, preferiblemente menor que 20%, en peso del polímero dispersante. Lo más preferiblemente, tal polímero dispersante tiene un peso molecular desde 4.000 hasta 20.000 y un contenido de acrilamida desde 0% hasta 15% en peso del polímero.

Los polímeros dispersantes particularmente preferidos son copolímeros de poliacrilato modificados de bajo peso molecular. Tales copolímeros contienen como unidades de monómero: a) desde 90% hasta 10%, preferiblemente desde 80% hasta 20%, en peso de ácido acrílico o sus sales, b) desde 10% hasta 90%, preferiblemente desde 20% hasta 80%, en peso de un monómero acrílico sustituido o su sal y tienen la fórmula general: $-\text{[(C(R}^2\text{)C(R}^1\text{)C(O)OR}^3\text{)]}$, en la que las valencias aparentemente sin llenar están de hecho ocupadas por hidrógeno, y al menos uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , o R^3 , preferiblemente R^1 o R^2 , es un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 hasta 4 carbonos; R^1 o R^2 pueden ser un hidrógeno y R^3 puede ser un hidrógeno o una sal de metal alcalino. Lo más preferido, es un monómero acrílico sustituido en el que R^1 es metilo, R^2 es hidrógeno y R^3 es sodio.

El polímero dispersante de poliacrilato de bajo peso molecular apropiado tiene preferiblemente un peso molecular menor que 15.000, preferiblemente desde 500 hasta 10.000, lo más preferiblemente desde 1.000 hasta 5.000. El copolímero de poliacrilato más preferido para uso en esta invención tiene un peso molecular de 3.500 y es la forma completamente neutralizada del polímero que comprende 70% en peso de ácido acrílico y 30% en peso de ácido metacrílico.

Otros copolímeros de poliacrilato modificados apropiados incluyen los copolímeros de bajo peso molecular de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados descritos en las patentes de Estados Unidos 4.530.766 y 5.084.535.

Las formas aglomeradas de composiciones pueden emplear soluciones acuosas de dispersantes poliméricos como ligantes líquidos para hacer el aglomerado (particularmente cuando la composición consiste en una mezcla de citrato sódico y carbonato sódico). Son especialmente preferidos los poliacrilatos con un peso molecular promedio desde 1.000 hasta 10.000, y los copolímeros de acrilato/maleato o acrilato/fumarato con un peso molecular promedio desde 2.000 hasta 80.000 y una relación de segmentos de acrilato a maleato o fumarato desde 30:1 hasta 1:2. Ejemplos de tales copolímeros basados en una mezcla de monómeros de mono- y dicarboxilato insaturados están descritos en la solicitud de patente europea n° 66.915, publicada el 15 de diciembre de 1982.

Otros polímeros dispersantes útiles en esta invención incluyen los polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular desde 950 hasta 30.000, que se pueden obtener de Dow Chemical Company de Midland, Mich. Tales compuestos, por ejemplo, tienen un punto de fusión dentro del intervalo desde 30 grados C hasta 100 grados C, se pueden obtener a pesos moleculares de 1.450, 3.400, 4.500, 6.000, 7.400, 9.500 y 20.000. Tales compuestos se forman por la polimerización de etilenglicol o propilenglicol con el número requerido de moles de óxido de etileno o propileno para dar el peso molecular y el punto de fusión deseados de los respectivos polietilenglicol y polipropilenglicol. El polietilen-, polipropilen- y glicoles mixtos se aluden usando la fórmula: $\text{HO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{(CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O)}_n\text{(CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O)}_o\text{OH}$ en la que m, n y o son números enteros que satisfagan los requisitos de peso molecular y temperatura dados anteriormente.

Aún otros polímeros dispersantes útiles en esta invención incluyen los ésteres de sulfato de celulosa tales como acetato sulfato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de hidroxietilcelulosa, sulfato de metilcelulosa, y sulfato de hidroxipropilcelulosa. El sulfato de celulosa sódico es el polímero más preferido de este grupo.

Otros polímeros dispersantes apropiados son los polisacáridos carboxilados, particularmente almidones, celulosas y alginatos, descritos en la patente de Estados Unidos n° 3.723.322, de Diehl, expedida el 27 de marzo de 1973; los ésteres de dextrina de ácidos policarboxílicos descritos en la patente de Estados Unidos n° 3.929.107, de Thompson, expedida el 11 de noviembre de 1975; los éteres de hidroxialquilalmidón, ésteres de almidón, almidones oxidados, dextrinas e hidrolizados de almidón descritos en la patente de Estados Unidos n° 3.803.285, de Jensen, expedida el 9 de abril de 1974; los almidones carboxilados descritos en la patente de Estados Unidos n° 3.629.121, de Eldib, expedida el 21 de diciembre de 1971; y los almidones de dextrina descritos en la patente de Estados Unidos n° 4.141.841, de McDonald, expedida el 27 de febrero de 1979. Los polímeros dispersantes derivados de celulosa preferidos son las carboximetilcelulosas.

Aún otro grupo de dispersantes aceptables son los polímeros dispersantes orgánicos, tales como el poliaspartato.

ES 2 260 454 T3

Agentes para el cuidado del material

La composición puede contener uno o más agentes para el cuidado del material que sean eficaces como inhibidores de la corrosión y/o coadyuvantes antideslustre. Tales materiales son componentes preferidos de las composiciones para el lavado de platos a máquina especialmente en ciertos países europeos donde el uso de plata de níquel galvanizada o de plata de ley es todavía comparativamente común en la cubertería doméstica o cuando la protección de aluminio es una preocupación y la composición es baja en silicatos. Generalmente, tales agentes para el cuidado del material incluyen metasilicato, silicato, sales de bismuto, sales de manganeso, parafina, triazoles, pirazoles, tioles, mercaptanos, sales de ácido graso de aluminio, y sus mezclas.

Cuando están presentes, tales materiales protectores se incorporan preferiblemente a niveles bajos, por ejemplo, desde 0,01% hasta 5% de la composición de DLA. Los inhibidores de la corrosión apropiados incluyen aceite de parafina, típicamente un hidrocarburo alifático predominantemente ramificado que tiene un número de átomos de carbono en el intervalo desde hasta 50. Adicionalmente, también se prefiere la adición de bajos niveles de nitrato de bismuto (es decir, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$).

Otros compuestos inhibidores de la corrosión incluyen benzotriazol y compuestos comparables; mercaptanos o tioles, incluyendo tionaftol y tioantranol; y sales de ácido graso de aluminio finamente divididas, tales como triestearato de aluminio. El formulador reconocerá que tales materiales se usarán generalmente de forma juiciosa y en cantidades limitadas para evitar cualquier tendencia a producir manchas o películas sobre la cristalería o a comprometer la acción blanqueadora de las composiciones. Por esta razón, se evitan preferiblemente los antideslustrantes de mercaptano que son bastante fuertemente reactivos con el blanqueador y los ácidos carboxílicos grasos comunes que precipitan con calcio en particular.

Otros adjuntos opcionales

Dependiendo de si se requiere un mayor o menor grado de compactación, también pueden estar presentes materiales de carga. Éstos incluyen sacarosa, ésteres de sacarosa, sulfato sódico, sulfato potásico, etc., en cantidades hasta 70%, preferiblemente desde 0% hasta 40% de la composición de DLA. La carga preferida es sulfato sódico, especialmente de buenas calidades que tengan como máximo bajos niveles de impurezas en trazas.

El sulfato sódico usado en esta invención tiene preferiblemente una pureza suficiente para asegurar que no sea reactivo con el blanqueador; también se puede tratar con bajos niveles de secuestrantes, tales como fosfonatos o EDDS en forma de sal de magnesio. Nótese que las preferencias, en términos de pureza suficiente para evitar descomponer el blanqueador, se aplican también a los ingredientes componentes de ajuste del pH, incluyendo específicamente cualquier silicato usado en esta invención.

Los materiales hidrófilos tales como bencenosulfonato sódico, toluenosulfonato sódico, cumenosulfonato sódico, etc., pueden estar presentes, por ejemplo, para dispersar mejor el tensioactivo.

También se pueden añadir a las presentes composiciones, en cantidades apropiadas, perfumes estables al blanqueador (estables en lo referente al olor) y colorantes estables al blanqueador.

Las composiciones generalmente preferidas en esta invención no comprenden supresores de las jabonaduras o comprenden supresores de las jabonaduras sólo a bajos niveles, es decir, niveles que no sean capaces de impedir la formación de espuma cuando el producto, desprovisto de la envoltura que lo encierra, se añade al licor de lavado de una máquina para el lavado de platos a temperaturas por debajo del punto de enturbiamiento del tensioactivo seleccionado.

Cuando estén presentes los supresores de las jabonaduras, pueden ser, por ejemplo, agentes supresores de las jabonaduras de ésteres de fosfato o de silicona.

La tecnología del supresor de las jabonaduras de silicona y otros agentes desespumantes útiles en esta invención está extensamente documentada en "Defoaming, Theory and Industrial Applications", Ed. P. R. Garrett, Marcel Dekker, N.Y., 1973, ISBN 0-8247-8770-6, incorporada aquí por referencia. Véanse especialmente los capítulos titulados "Foam Control in Detergent Products" (Ferch *et al.*) y "Surfactant Antifoams" (Blease *et al.*). Véanse también las patentes de Estados Unidos 3.933.672 y 4.136.045. Los supresores de las jabonaduras de silicona altamente preferidos son los tipos combinados conocidos para uso en detergentes para lavandería tales como gránulos de altas prestaciones, aunque los tipos usados hasta ahora sólo en detergentes líquidos de altas prestaciones también se pueden incorporar en las presentes composiciones. Por ejemplo, los polidimetilsiloxanos que tengan unidades de bloques terminales de trimetilsililo o alternas se pueden usar como la silicona. Éstos se pueden combinar con sílice y/o con componentes sin silicio tensioactivos, como se ilustra por un supresor de las jabonaduras que comprende 12% de silicona/sílice, 18% de alcohol estearílico y 70% de almidón en forma granular. Una fuente comercial apropiada de los compuestos activos de silicona es Dow Corning Corp.

Si se desea usar un éster de fosfato, los compuestos apropiados están descritos en la patente de Estados Unidos n° 3.314.891, expedida el 18 de abril de 1967 a Schmolka *et al.*, incorporada aquí por referencia. Los ésteres de fosfato de alquilo preferidos contienen desde 16-20 átomos de carbono. Los ésteres de fosfato de alquilo altamente preferidos

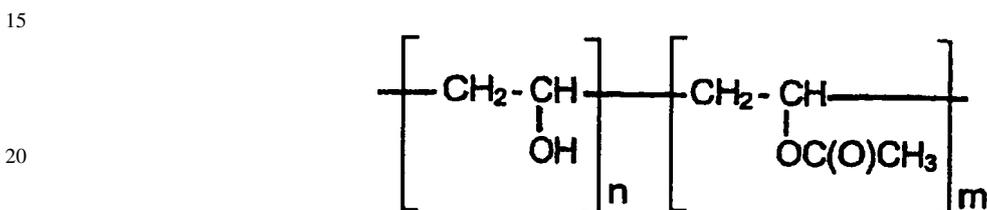
ES 2 260 454 T3

son fosfato ácido de monoestearilo o fosfato ácido de monooleilo, o sus sales, particularmente sales de metal alcalino, o sus mezclas.

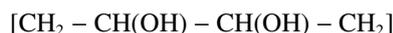
Material polimérico soluble en agua

5 El recinto soluble en agua para el al menos un tensioactivo de punto de enturbiamiento moderado a alto, comprende un material, preferiblemente polimérico, soluble en agua. Los materiales poliméricos solubles en agua son conocidos en la técnica y comprenden, por ejemplo, miembros del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico) (opcionalmente parcialmente acetalizado y/o alcoxilado), poli(vinilpirrolidona), poliacrilatos solubles en agua, poliuretano soluble en
10 agua, poli(óxido de etileno), gelatina, derivados de celulosa y sus mezclas. El material soluble en agua preferido es el poli(alcohol vinílico).

Los poli(alcoholes vinílicos), (PVA), son polímeros que la siguiente estructura:



25 que también comprenden, en pequeñas cantidades, unidades estructurales con la siguiente estructura:



30 Como el monómero correspondiente, alcohol vinílico, no se va a encontrar en forma libre, estos polímeros se obtienen por hidrólisis o alcoholólisis de polímeros hechos por reacción de derivados de alcohol vinílico, preferiblemente por transesterificación de poli(acetatos de vinilo) con alcoholes. Debido a este procedimiento de fabricación, los PVA resultantes contienen una cantidad residual de grupos acetato y se denominan como PVA parcialmente acetalizados.

35 Los PVA comercialmente disponibles (es decir, los tipos Mowiol[®] de Clariant) se ofrecen como polvos o granulados blanco-amarillentos con grados de polimerización en el intervalo desde 500 hasta 2500 (que corresponden a pesos moleculares de 10.000 hasta 100.000 g/mol) y grado hidrolítico desde 70%. Pueden tener, por ejemplo, grados hidrolíticos desde 98 hasta 99% en moles o desde 87 hasta 89% en moles. Tienen, por consiguiente, un contenido de grupos acetato desde 1 hasta 2% en moles o desde 11 hasta 13% en moles.

40 La solubilidad de los PVA se puede reducir hasta un valor deseado por post-tratamiento con aldehídos (acetalización), por acomplejamiento de iones metálicos (por ejemplo, sales de Ni o Cu) o por tratamiento con dicromatos o agentes de reticulación (por ejemplo, ácido bórico, bórax o dióxido de titanio). Las películas de PVA son predominantemente no permeables a gases como oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno y dióxido de carbono, pero son permeables al vapor de agua.
45

Ejemplos de películas de PVA adecuadas son, por ejemplo, los materiales ofrecidos por Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH bajo el nombre comercial SOLÜBLON[®]. Su solubilidad en agua se puede controlar hasta cualquier grado deseado y se pueden obtener películas que sean solubles a cualquier temperatura deseada en el intervalo que sea significativo para aplicaciones para lavado de platos automático (a saber, entre 20°C y 70°C).
50

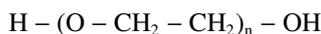
Las poli(vinilpirrolidonas) (PVP) se caracterizan por la siguiente fórmula:



65 Las PVP se obtienen por polimerización radicalaria de 1-vinilpirrolidona. Las PVP comercialmente disponibles tienen pesos moleculares en el intervalo desde 2.500 hasta 75.000 g/mol y se ofrecen como polvos blancos higroscópicos o como soluciones acuosas.

ES 2 260 454 T3

Los poli(óxidos de etileno) (abreviados como POXE) son polialquilenglicoles de fórmula:



obtenidos normalmente poliadición catalizada básica de óxido de etileno (oxirano) a etilenglicol. Tienen normalmente pesos moleculares en el intervalo desde 200 hasta 250.000 g/mol (que corresponden a grados de polimerización desde 5 hasta más de 100.000). Los poli(óxidos de etileno) tienen sólo una baja concentración de grupos hidroxilo reactivos y muestran por lo tanto propiedades de glicol reducidas.

La gelatina es un polipéptido (peso molecular 15.000 hasta 250.000 g/mol) que se obtiene normalmente por hidrólisis de pieles o huesos de animales bajo condiciones ácidas o alcalinas. La composición de aminoácidos de la gelatina corresponde predominantemente a la del colágeno del cual se deriva y varía con la fuente de colágeno. El uso de gelatina como material de envoltura soluble en agua está particularmente extendido en aplicaciones farmacéuticas en forma de cápsulas de gelatina dura o blanda. En forma de películas de gelatina se usa menos comúnmente que los polímeros anteriormente mencionados habida cuenta de su mayor precio.

También se prefieren los productos de limpieza envasados en películas solubles en agua hechas de polímeros derivados de almidón y sus derivados, celulosa y sus derivados, particularmente metilcelulosa, y sus mezclas.

El almidón es un homoglicano en el que las unidades de glucosa están conectadas por enlaces α -glicosídicos. El almidón está hecho de dos componentes con diferentes pesos moleculares: aproximadamente 20-30% de amilosa de cadena lineal (peso molecular 50.000 hasta 150.000) y 70-80% de amilopectina de cadena ramificada (peso molecular 300.000 hasta 2.000.000). Puede contener adicionalmente bajas cantidades de lípidos, ácidos fosfóricos y cationes. Aunque la amilosa consiste en cadenas de tipo fibra largas de 1.500 hasta 12.000 unidades de glucosa unidas por enlaces 1,4, las cadenas de amilopectina son ramificadas que tienen bloques lineales de un promedio de 25 unidades de glucosa y moléculas ramificadas de construcción con un promedio de 1.500 hasta 12.000 unidades de glucosa.

Además del almidón puro, también se pueden usar derivados de almidón, que se obtienen por reacciones análogas a polímeros a partir del almidón, para fabricar la envoltura soluble en agua de la invención. Estos almidones modificados comprenden, por ejemplo, productos de la esterificación o eterificación de los grupos hidroxilo libres en el almidón. También es posible sustituir los grupos hidroxilo por otros grupos funcionales que no estén unidos mediante un enlace de oxígeno. Ejemplos de derivados de almidón son almidones de álcali, carboximetilalmidón, ésteres y éteres de almidón y aminoalmidones.

La celulosa pura tiene la fórmula molecular $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ y es formalmente un β -1,4-poliacetal de celobiosa, estando hecha la celobiosa de dos unidades de glucosa. Las celulosas adecuadas tienen desde 500 hasta 5.000 unidades de glucosa y, por lo tanto, un peso molecular correspondiente desde 50.000 hasta 500.000. Además de la celulosa pura, también se pueden usar derivados de celulosa, que se obtienen por reacciones análogas a polímeros a partir de la celulosa, para fabricar la envoltura soluble en agua de la invención. Estas celulosas modificadas comprenden, por ejemplo, productos de la esterificación o eterificación de los grupos hidroxilo libres en la celulosa. También es posible sustituir los grupos hidroxilo por otros grupos funcionales que no estén unidos mediante un enlace de oxígeno. Ejemplos de derivados de celulosa son celulosas de álcali, carboximetilcelulosa (CMC), ésteres y éteres de celulosa y aminocelulosas.

Las realizaciones preferidas para películas solubles en agua consisten en polímeros con un peso molecular desde 5.000 hasta 500.000 Dalton, preferiblemente entre 7.500 y 250.000 Dalton, particularmente preferido entre 10.000 y 100.000 Dalton. Las películas solubles en agua que constituyen el envase tienen preferiblemente un espesor de 1 hasta 150 μm , preferiblemente entre 2 y 100 μm , particularmente preferido desde 5 hasta 75 μm , aún más preferido desde 10 hasta 50 μm .

También es posible usar mezclas de los polímeros anteriormente mencionados como material para las películas solubles en agua. Adicionalmente, es posible también usar copolímeros obtenidos copolimerizando mezclas de los monómeros usados en la fabricación de los homopolímeros descritos anteriormente. Por ejemplo, es muy conocido copolimerizar vinilpirrolidona con acetatos de vinilo para hacer un copolímero cuya solubilidad se pueda ajustar muy precisamente ajustando la relación en peso entre los dos monómeros.

Las películas solubles en agua se pueden obtener por diferentes técnicas de fabricación. Para mencionar unas pocas, se puede citar moldeo por soplado, calandrado, colada o moldeo por inyección.

Las características y ventajas de la presente invención se harán más claras tras la consideración de los siguientes ejemplos específicos, que son sólo con fines ilustrativos y no para delimitar la invención.

ES 2 260 454 T3

Ejemplos

Formulación base

5	Ingrediente	% en peso
	Agua	37,59
10	Citrato sódico	30,00
	Tripolifosfafo potásico	30,00
	Polímero (Sokalan CP5)	1,00
15	H ₂ SO ₄	0,10
	Polygel DA?	0,80
20	Proteasa	0,30
	Amilasa	0,20
	Colorante	0,01
25	Total	100,00

30 La formulación base se usa para formular formulaciones de DLPA finales según la siguiente tabla.

35	Composición	1	2 (Comp.)	3 (Comp.)	4 (Comp.)
	Formulación base	25 g	25 g	25 g	25 g
	Plurafac LF 221	5 g	--	5 g	--
40	Lutensol AT11	--	--	--	5 g
	Total	30 g	25 g	30 g	30 g

45 Las composiciones 1 y 4 se envuelven en una bolsa hecha de película de poli(alcohol vinílico) (C200, Nippon Gohsei) con un espesor de 120 μ m, mientras que las composiciones 2 y 3 se usan como se mezclan sin ser envueltas en ninguna envoltura. Plurafac[®] LF 221, una marca de tensioactivo de BASF, es un etoxilato de alcohol con un punto de enturbiamiento de 33°C. Lutensol[®] AT11, también una marca de tensioactivo de BASF, es un etoxilato de alcohol con un punto de enturbiamiento de 87°C.

50 La composición 1 entra dentro del alcance de la presente invención y comprende un tensioactivo con un punto de enturbiamiento dentro del intervalo preferido de 30°C hasta 40°C, mezclados juntos y envasados en una bolsa de poli(alcohol vinílico). Proporciona buenos resultados de formación de manchas y muestra poca formación de espuma.

55 La composición comparativa 2, sobre la base de la misma formulación base que la composición 1, no obstante sin tensioactivo y sin envasar, muestra poca formación de espuma, pero muy malos resultados de formación de manchas.

60 La composición comparativa 3, sobre la base de la misma formulación base y con el mismo tensioactivo que en la composición 1, pero sin envasar, da buenos resultados de formación de manchas pero espuma fuertemente desde el principio del ciclo de limpieza.

65 La composición comparativa 4, basada en la misma formulación base con un tensioactivo que tiene un punto de enturbiamiento mayor que el definido en la presente invención, mezclados juntos y envasados en una bolsa de poli(alcohol vinílico), da buenos resultados de formación de manchas, pero espuma fuertemente después de la liberación del tensioactivo.

ES 2 260 454 T3

Claramente, la composición 1, que es la única composición que entra dentro del alcance de las presentes reivindicaciones, muestra una combinación superior de buenos resultados de formación de manchas y poca formación de espuma. Las composiciones comparativas 2, 3 y 4 son o inaceptables en los resultados de formación de manchas o en la formación de espuma.

5

Las características descritas en la anterior descripción y en las reivindicaciones pueden ser, tanto separadamente como en cualquier combinación de las mismas, material para realizar la invención en sus diversas formas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 260 454 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para lavado de platos automático usando un producto de limpieza que comprende al menos un tensioactivo que tiene un punto de enturbiamiento en el intervalo desde 20°C hasta 70°C, en el que dicho tensioactivo se libera en el licor de lavado durante el ciclo de limpieza del proceso de lavado de platos automático sólo cuando, o después de que, la temperatura del licor de lavado haya alcanzado el punto de enturbiamiento de dicho tensioactivo.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el punto de enturbiamiento de dicho tensioactivo está por debajo de 65°C, lo más preferiblemente por debajo de 55°C, y aún lo más preferiblemente por debajo de 45°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el contenido de tensioactivo del producto está entre 2 y 60% en peso, más preferiblemente entre 4 y 50% en peso, lo más preferiblemente se incorpora entre 5 y 40% en peso.
- 15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el producto de limpieza está contenido en un recinto, tal como una hoja o un envase.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el recinto comprende un material polimérico, preferiblemente poli(alcohol vinílico).
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el dicho recinto está hecho esencialmente de poli(alcohol vinílico).
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de limpieza comprende otros ingredientes de una formulación para lavado de platos automático, siendo preferiblemente una formulación completa y totalmente funcional para lavado de platos automático.

30

35

40

45

50

55

60

65