



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 630**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/02** (2006.01)

**C11D 3/20** (2006.01)

**C11D 3/33** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03814873 .0**

86 Fecha de presentación : **19.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1578895**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54

Título: **Composición coadyuvante del aclarado que contiene una sal metálica soluble en agua para uso en el lavado automático de vajillas para la protección de la corrosión de los metales y la formación de óxido.**

30

Prioridad: **30.12.2002 US 436964 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2008**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2008**

73

Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**  
**One Procter & Gamble Plaza**  
**Cincinnati, Ohio 45202, US**

72

Inventor/es: **Song, Brian, Xiaoqing y**  
**Salem, Marie, Rose**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 298 630 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

Composición coadyuvante del aclarado que contiene una sal metálica soluble en agua para uso en el lavado automático de vajillas para la protección de la corrosión de los metales y la formación de óxido.

### **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo del lavado de vajillas, en particular se refiere a productos para lavavajillas, sustancias auxiliares y métodos adecuados para aclarar y proteger metales.

### **Antecedentes de la invención**

La corrosión de los metales y la formación de óxido en los lavavajillas es un problema que sigue preocupando al consumidor, que ahora demanda productos coadyuvantes del aclarado que proporcionen mejores resultados de cuidado de metales. El uso de sales de metal solubles en agua en el lavavajillas para evitar la corrosión del vidrio es bien conocido pero, sin embargo, el uso de sales de metal solubles en agua para evitar la corrosión de los metales y la formación de óxido en los lavavajillas es nuevo.

En WO 95/21238 se describe una composición limpiadora para superficies duras que comprende un sistema anti-corrosión que consiste en un complejo de al menos un ácido orgánico, ácido fosfónico y N-alkil-2-pirrolidona, y que tiene un pH en el intervalo de 1 a 5.

Uno de los mayores problemas del uso de sales de metal solubles en agua en los lavavajillas es que pueden producir la precipitación de materiales insolubles sobre cualquier tipo de superficies duras. Este material insoluble es muy poco deseable para el consumidor ya que se puede adherir a las superficies de metales duros tales como los componentes de acero inoxidable del aparato lavavajillas, cubertería de acero inoxidable, utensilios de cocina de acero inoxidable y vajillas de acero inoxidable así como en otras superficies duras tales como material de vidrio, cerámica y plástico. La precipitación no deseada puede ser evitada ajustando cuidadosamente el nivel y el porcentaje de diferentes componentes en la formulación del producto pero esta operación es costosa y lenta.

Se ha descubierto de forma sorprendente que una composición coadyuvante del aclarado ácida que contiene una sal de metal soluble en agua y un tensioactivo no iónico puede impedir de forma eficaz la corrosión de los metales y la formación de óxido en la superficie de los metales duros, tales como el acero inoxidable, durante el funcionamiento de un aparato lavavajillas. También se ha descubierto de forma sorprendente que añadiendo un ácido, orgánico o inorgánico, puede evitarse la precipitación insoluble sobre todas las superficies duras. Por tanto, la composición coadyuvante del aclarado proporciona un cuidado de las superficies de metales duros (p. ej. protección frente a la corrosión de los metales y la formación de óxido) sin presentar la desventaja de la formación de precipitados insolubles sobre la cubertería, platos, material de vidrio, utensilios de cocina o los propios componentes del aparato lavavajillas.

### **Sumario de la invención**

Se describe una composición coadyuvante del aclarado que contiene una sal de metal soluble en agua y un tensioactivo no iónico para usar en lavavajillas. En una realización no limitativa, una composición coadyuvante del aclarado para reducir la corrosión de los metales y la formación de óxido comprende: (a) al menos una sal de metal soluble en agua; (b) un tensioactivo no iónico; (c) un ácido; y (d) un polímero dispersante. La composición coadyuvante del aclarado tiene un pH de menos de 5 medido a una concentración del 10% en una solución acuosa. El ácido permite que la sal de metal soluble en agua se disuelva rápidamente en la solución de aclarado para reducir al menos parcialmente la formación de precipitados insolubles sobre las superficies duras. En otra realización no limitativa se describe un medio para evitar la corrosión y la formación de óxido en la superficie de metal duro para usar en lavavajillas, en donde el medio comprende la etapa de aclarar las superficies de metal duro limpiadas con una composición coadyuvante del aclarado según se ha descrito anteriormente. En la presente memoria también se describe el uso de la composición detergente para lavavajillas en un método así como un kit.

### **Descripción detallada de la invención**

La corrosión de los metales y la formación de óxido en los componentes de metal, cuberterías y vajillas incluyendo de forma no excluyente los componentes de acero inoxidable del propio aparato lavavajillas, pueden ser evitadas suministrando una sal de metal soluble en agua en forma de una composición coadyuvante del aclarado durante el funcionamiento del lavavajillas. El uso de una composición coadyuvante del aclarado que contiene una sal de metal soluble en agua y un tensioactivo no iónico puede impedir de forma eficaz la corrosión de los metales y la formación de óxido durante el funcionamiento del lavavajillas.

En la presente memoria se describe una composición coadyuvante del aclarado que contiene una sal de metal soluble en agua para usar en un aparato lavavajillas para mejorar la protección frente a la corrosión de los metales y la formación de óxido sin producir una excesiva precipitación en la solución de lavado y/o de aclarado o en las superficies duras al finalizar el ciclo de lavado y/o aclarado. La formulación de la sal de metal soluble en agua con un ácido, orgánico o inorgánico, puede reducir al menos parcialmente la precipitación. Un ácido es agregado a la composición coadyuvante del aclarado para permitir que la sal de metal soluble en agua se disuelva totalmente en la composición coadyuvante del aclarado y reducir así la posibilidad de formación de precipitado sobre las superficies

## ES 2 298 630 T3

duras tales como vajillas, cuberterías y material de vidrio durante el ciclo de lavado y/o de aclarado. La adición de un perfume a la composición mejora el perfil de olor del producto coadyuvante del aclarado para el consumidor antes y durante el funcionamiento del lavavajillas.

5 Para proporcionar una protección frente a la corrosión de los metales y la formación de óxido en los artículos de acero inoxidable, tales como cuberterías, vajillas y componentes de metal dentro de un aparato lavavajillas, se utilizan sales de cinc solubles en agua en la composición coadyuvante del aclarado.

10 La composición coadyuvante del aclarado puede estar en cualquier forma adecuada, incluyendo líquido, gel, sólido, granulado, polvo y combinaciones de las mismas. La sal de metal soluble en agua sólida puede estar en forma de polvo, cristal, partícula de núcleo, agregado de partículas de núcleo, pellet, aglomerado y mezclas de los mismos. Estas formas sólidas pueden ser no quebradizas para fines de manipulación durante el tratamiento y durante el uso por parte de los consumidores.

15 En una realización no limitativa pueden utilizarse en la composición coadyuvante del aclarado otras sales solubles en agua de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, calcio, lantano, estaño, galio, estroncio, titanio, y mezclas de los mismos.

20 La sal de metal soluble en agua se puede utilizar directamente como la materia prima en la composición coadyuvante del aclarado o se puede proporcionar como un compuesto o producto aditivo que puede añadirse junto con otros componentes para formar la composición coadyuvante del aclarado.

25 La composición coadyuvante del aclarado puede, por ejemplo, proporcionar cualquier cantidad adecuada del compuesto y/o producto de sal de metal soluble en agua a la solución de aclarado. Por ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado puede, por ejemplo, proporcionar de 0,01 mM a 10 mM, de forma alternativa de 0,02 mM a 5 mM, de forma alternativa de 0,05 mM a 1 mM, y de forma alternativa de 0,05 mM a 0,5 mM, de la sal de metal soluble en agua.

30 La composición coadyuvante del aclarado puede ser diseñada para suministrar cualquier cantidad adecuada de iones de metal en cualquier forma adecuada a la solución de aclarado de un aparato lavavajillas. Por ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado puede ser diseñada para suministrar de 0,1% a 20%, de forma alternativa de 0,2% a 15%, de forma alternativa de 0,5% a 10%, y de forma alternativa de 1% a 5%, en peso de iones de metal en forma de una composición coadyuvante del aclarado y/o producto de sal de metal soluble en agua a la solución de aclarado de un aparato lavavajillas.

35 La sal de metal soluble en agua puede, por ejemplo, estar presente en una cantidad de 0,01% a 70%, de forma alternativa de 0,1% a 50%, de forma alternativa de 0,5% a 30%, y de forma alternativa de 1% a 10%, en peso de la composición. En una realización no limitativa, una sal de metal soluble en agua puede estar presente en una cantidad de 0,01% a 70% en peso de la composición coadyuvante del aclarado.

### 40 *Sal de cinc*

45 Las sales de cinc solubles en agua adecuadas incluyen: acetato de cinc, benzoato de cinc, borato de cinc, bromuro de cinc, cloruro de cinc, formiato de cinc, gluconato de cinc, lactato de cinc, laurato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, perborato de cinc, sulfato de cinc, sulfamato de cinc, tartrato de cinc, y mezclas de los mismos.

50 La sal de cinc soluble en agua también se puede formar *in situ* haciendo reaccionar óxido de cinc y un ácido en las formulaciones de coadyuvante del aclarado. También se puede utilizar cualquier ácido, orgánico o inorgánico, que no ocasione la precipitación de la sal de cinc en la composición después del mezclado. En una realización, una composición coadyuvante del aclarado puede comprender una sal de cinc soluble en agua que se prepara *in situ* mezclando óxido de cinc con un ácido. Por ejemplo, en la formulación de una composición coadyuvante del aclarado líquida, los componentes se mezclan hasta que todo el polvo se disuelve y se obtiene una solución transparente. Tras el proceso de neutralización *in situ*, se pueden añadir otros ingredientes a la mezcla líquida para formular una composición coadyuvante del aclarado líquida. En otro ejemplo, se puede utilizar un aglutinante o un tensioactivo sólido (p. ej., sólido a 25°C) para formular la composición coadyuvante del aclarado sólida.

55 En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede ser diseñada para suministrar de 0,1% a 20% en peso de iones  $Zn^{++}$  en forma de una composición y/o producto de sal de cinc soluble en agua en la solución de aclarado de un aparato lavavajillas. En otra realización no limitativa, una sal de cinc soluble en agua puede estar presente en una cantidad de 0,01% a 70% en peso de la composición. En otra realización no limitativa, la sal de cinc soluble en agua se utiliza directamente como materia prima en la composición coadyuvante del aclarado y/o se suministra como un compuesto o producto aditivo que se añade junto con otros componentes para formar la composición coadyuvante del aclarado.

### 60 *Sal de aluminio*

65 Puede utilizarse cualquier sal de aluminio soluble en agua adecuada en cualquier cantidad adecuada para preparar la composición coadyuvante del aclarado.

## ES 2 298 630 T3

5 Las sales de aluminio solubles en agua adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa: acetato de aluminio, sulfato de aluminio y amonio, clorato de aluminio, cloruro de aluminio, clorhidrato de aluminio, diformiato de aluminio, formoacetato de aluminio, monoestearato de aluminio, lactato de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio y sodio, sulfato de aluminio, estearato de aluminio, tartrato de aluminio, triformiato de aluminio, y mezclas de los mismos.

10 En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede ser diseñada para suministrar de 0,1% a 20% en peso de iones  $Al^{+++}$  en forma de una composición y/o producto de sal de aluminio soluble en agua en la solución de aclarado de un aparato lavavajillas. En otra realización no limitativa, una sal de aluminio soluble en agua puede estar presente en una cantidad de 0,01% a 70% en peso de la composición. En otra realización no limitativa, la sal de aluminio soluble en agua es utilizada directamente como la materia prima en la composición coadyuvante del aclarado y/o proporcionada como un compuesto o producto aditivo que se agrega junto con otros componentes para formar la composición coadyuvante del aclarado.

### 15 *Sal de magnesio*

Puede utilizarse cualquier sal de magnesio soluble en agua adecuada en cualquier cantidad adecuada para preparar la composición coadyuvante del aclarado.

20 Las sales de magnesio solubles en agua incluyen, aunque no de forma limitativa: acetato de magnesio, acetilacetato de magnesio, fosfato de magnesio y amonio, benzoato de magnesio, biofosfato de magnesio, borato de magnesio, borocitrato de magnesio, bromato de magnesio, bromuro de magnesio, cloruro de magnesio y calcio, clorato de magnesio, cloruro de magnesio, citrato de magnesio, dicromato de magnesio, fluosilicato de magnesio, formiato de magnesio, gluconato de magnesio, glicerofosfato de magnesio, laurilsulfato de magnesio, nitrato de magnesio, perclorato de magnesio, permanganato de magnesio, salicilato de magnesio, estannato de magnesio, estanniuro de magnesio, sulfato de magnesio, y mezclas de los mismos.

25 En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede ser diseñada para suministrar de 0,1% a 20% en peso de iones  $Mg^{++}$  en forma de una composición y/o producto de sal de magnesio soluble en agua en la solución de aclarado de un aparato lavavajillas. En otra realización no limitativa, una sal de magnesio soluble en agua puede estar presente en una cantidad de 0,01% a 70% en peso de la composición. En otra realización no limitativa, la sal de magnesio soluble en agua es utilizada directamente como la materia prima en la composición coadyuvante del aclarado y/o proporcionada como un compuesto o producto aditivo que se agrega junto con otros componentes para formar la composición coadyuvante del aclarado.

### 35 *Sal de calcio*

Puede utilizarse cualquier sal de calcio soluble en agua adecuada en cualquier cantidad adecuada para preparar la composición coadyuvante del aclarado.

40 Las sales de calcio solubles en agua incluyen, aunque no de forma limitativa: acetato de calcio, acetilsalicilato de calcio, acrilato de calcio, ascorbato de calcio, borato de calcio, bromato de calcio, bromuro de calcio, clorato de calcio, cloruro de calcio, cyclam de calcio, dehidroacetato de calcio, dicromato de calcio, edetato disódico cálcico, etilhexoato de calcio, formiato de calcio, gluconato de calcio, yodato de calcio, nitrito de calcio, pantotenato de calcio, perborato de calcio, perclorato de calcio, permanganato de calcio, propionato de calcio, tartrato de calcio y tiocinato de calcio, y mezclas de los mismos.

45 En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede ser diseñada para suministrar de 0,1% a 20% en peso de iones  $Ca^{++}$  en forma de una composición y/o producto de sal de calcio soluble en agua en la solución de aclarado de un aparato lavavajillas. En otra realización no limitativa, una sal de calcio soluble en agua puede estar presente en una cantidad de 0,01% a 70% en peso de la composición. En otra realización no limitativa, la sal de calcio soluble en agua se utiliza directamente como la materia prima en la composición coadyuvante del aclarado y/o se proporciona como un compuesto aditivo o producto que se agrega junto con otros componentes para formar la composición coadyuvante del aclarado.

### 55 *Otras sales de metal solubles en agua*

Puede utilizarse cualquier otra sal de metal soluble en agua adecuada en cualquier cantidad adecuada para preparar la composición coadyuvante del aclarado.

60 Estas otras sales de metal solubles en agua pueden incluir al menos una sal seleccionada del grupo que consiste en lantano, estaño, galio, estroncio, titanio, y combinaciones de los mismos que puede ser suministrada y/o formulada a la solución de aclarado en un aparato lavavajillas en la misma cantidad descrita anteriormente.

65 En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede ser diseñada para suministrar de 0,1% a 20% en peso de estos otros iones de metal en forma de otra composición y/o producto de sal de metal soluble en agua a la solución de aclarado de un aparato lavavajillas. En otra realización no limitativa, cualquier otra sal de metal soluble en agua puede estar presente en una cantidad de 0,01% a 70% en peso de la composición. En otra

## ES 2 298 630 T3

realización no limitativa, cualquier otra sal de metal soluble en agua es utilizada directamente como la materia prima en la composición coadyuvante del aclarado y/o proporcionada como un compuesto o producto aditivo que se agrega junto con otros componentes para formar la composición coadyuvante del aclarado.

### 5 *Ácido*

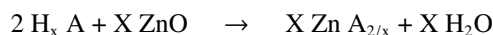
En los productos y/o composiciones coadyuvantes del aclarado se puede utilizar cualquier ácido orgánico y/o inorgánico adecuado en cualquier cantidad adecuada. Algunos ácidos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: ácido acético, ácido aspártico, ácido benzoico, ácido bórico, ácido brómico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido glucónico, ácido glutámico, ácido clorhídrico, ácido láctico, ácido málico, ácido nítrico, ácido sulfámico, ácido sulfúrico, ácido tartárico y mezclas de los mismos.

En el caso de una composición coadyuvante del aclarado líquida, añadiendo un ácido a la composición coadyuvante del aclarado se facilita que la sal de metal soluble en agua se disuelva al menos parcialmente y, forma alternativa, se disuelva totalmente en la composición. El ácido también ayuda a reducir al menos parcialmente la precipitación sobre superficies duras durante el ciclo de aclarado. El ácido también puede ser necesario para estabilizar la composición coadyuvante del aclarado líquida y que no precipite en el producto antes de su uso.

En el caso de una composición coadyuvante del aclarado sólida, añadiendo un ácido a la composición coadyuvante del aclarado se facilita que la sal de metal soluble en agua, una vez liberada, se disuelva al menos parcialmente y, de forma alternativa, se disuelva total y rápidamente, en la solución de lavado y/o aclarado de un aparato lavavajillas para evitar la conformación de material insoluble y/o su deposición sobre superficies duras, tales como cubertería, platos y/o componentes interiores del aparato lavavajillas en sí.

Los ácidos utilizados para la preparación *in situ* de sales de metal solubles en agua deben ser ácidos no precipitantes. Ciertos ácidos no darán lugar a la precipitación de la sal de metal soluble en agua en el producto y/o composición coadyuvante del aclarado en sí o en la solución de aclarado del aparato lavavajillas durante el ciclo de aclarado. Por ejemplo, ácido nítrico, ácido clorhídrico y mezclas de los mismos son de forma típica ácidos no precipitantes. En cambio, otros ácidos como ácido fosfórico, ácido cítrico y mezclas de los mismos son ácidos precipitantes que pueden provocar la precipitación de una sal de metal insoluble en la composición coadyuvante del aclarado y/o en el propio producto. Estos ácidos precipitantes no se pueden utilizar en el propio proceso de preparación *in situ* de la sal de metal soluble en agua. Sin embargo, se puede añadir un bajo nivel de un ácido precipitante tras la conclusión del proceso de preparación *in situ* de la sal de metal soluble en agua.

La cantidad de ácido necesario para el proceso de preparación *in situ* de la sal de metal soluble en agua puede, por ejemplo, ser determinada estequiométricamente utilizando la fórmula:



en donde A es un ácido orgánico y/o inorgánico y x es un número entero que varía de 1 a 2. Los ácidos adecuados están de forma típica presentes en una composición y/o producto coadyuvante del aclarado en el intervalo de 0,01% a 25%, de forma alternativa de 0,5% a 20%, y de forma alternativa de 1% a 10%, en peso de la composición.

En una realización no limitativa, un ácido utilizado en el proceso de preparación *in situ* de la sal de metal soluble en agua puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido acético, ácido fórmico, ácido glucónico, ácido glutámico, ácido clorhídrico, ácido málico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, y mezclas de los mismos, en peso de la mezcla.

### *pH*

La composición coadyuvante del aclarado se puede formular en cualquier intervalo adecuado de pH ácido. El pH se mide a una concentración del 10% en una solución acuosa para cualquier forma de la composición coadyuvante del aclarado.

Los pHs adecuados están en el intervalo de 1 a menos de 5, de forma alternativa de 1 a 4, y de forma alternativa de 1 a 3. Un intervalo de pH inferior tenderá a reducir la incompatibilidad y la interacción negativa de la composición coadyuvante del aclarado con los residuos de producto coadyuvante del aclarado comercial existentes en el depósito dispensador de coadyuvante del aclarado del aparato lavavajillas antes del uso.

En una realización no limitativa, el pH de la composición coadyuvante del aclarado puede estar en el intervalo de 1 a menos de 5.

### *Tensioactivo no iónico*

Para elaborar la composición coadyuvante del aclarado se puede utilizar cualquier tensioactivo no iónico en cualquier cantidad adecuada. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, tensioactivos no iónicos poco espumantes (LFNI). Los LFNI se utilizan de forma más típica en composiciones para lavavajillas debido a la mejor acción de descolgamiento de agua (especialmente en el material de vidrio) que confieren al producto

## ES 2 298 630 T3

coadyuvante del aclarado. También pueden abarcar materiales poliméricos de tipo fosfato o no fosfato, que no son de silicona, que se ilustrarán más detalladamente a continuación conocidos por desespumar la suciedad de los alimentos encontrada en los lavavajillas.

5 En una realización no limitativa, un LFNI puede incluir tensioactivos alcoxilados no iónicos, especialmente etoxilados derivados de alcoholes primarios y mezclas de los mismos con tensioactivos más sofisticados, tales como los polímeros de bloque inversos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno. Compuestos poliméricos de bloque de polioxietileno-polioxipropileno adecuados que cumplen los requerimientos pueden incluir aquellos basados en etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y etilendiamina y mezclas de los mismos, como compuesto  
10 hidrogenado reactivo iniciador. Los compuestos poliméricos fabricados a partir de una etoxilación y propoxilación secuencial de compuestos iniciadores con un único átomo de hidrógeno reactivo, tales como alcoholes  $C_{12-18}$  alifáticos, generalmente no proporcionan un control de la suciedad satisfactorio en las composiciones coadyuvantes del aclarado. No obstante, algunos de los compuestos tensioactivos de polímero de bloque denominados PLURONIC® y TETRONIC® de BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, son adecuados en las composiciones coadyuvantes  
15 del aclarado.

En otra realización no limitativa, el LFNI puede contener de 40% a 70% de una mezcla de polímeros de bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno que comprende 75%, en peso de la mezcla, de un co-polímero de bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno que contiene 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido  
20 de propileno; y 25%, en peso de la mezcla, de un copolímero de bloque de polioxietileno y polioxipropileno iniciado con trimetilolpropano y que contiene 99 moles de óxido de propileno y 24 moles de óxido de etileno por mol de trimetilolpropano.

En otra realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede incluir el uso de monohidroxi alcohol etoxilado o alquil fenol y de forma adicional comprende un compuesto polimérico de bloques de polioxietileno, polioxipropileno; en donde el monohidroxi alcohol etoxilado o la fracción alquil fenol del LFNI comprende de 20% a 80%, de forma alternativa de 30% a 70%, del LFNI total.

El tensioactivo LFNI puede contener opcionalmente óxido de propileno en una cantidad de hasta aproximadamente  
30 15% en peso. Otros tensioactivos LFNI alternativos pueden prepararse mediante los procesos descritos en la patente US-4.223.163, concedida el 16 de septiembre de 1980 a Buillot.

El LFNI puede ser un tensioactivo etoxilado derivado de la reacción de un monohidroxi alcohol o alquil fenol que contiene de 8 a 20 átomos de carbono, excluidos los átomos de carbono cíclico, con de 6 a 15 moles de óxido de  
35 etileno por mol de alcohol o alquil fenol como promedio.

El LFNI puede ser derivado de un alcohol graso de cadena lineal que contiene de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol  $C_{16}-C_{20}$ ), de forma alternativa un alcohol  $C_{18}$ , condensado con una media de 6 a 15 moles, de forma alternativa de 7 a 12 moles, y de forma alternativa de 7 a 9 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol. De forma alternativa,  
40 el tensioactivo no iónico etoxilado así derivado tiene una distribución estrecha de grupos etoxilatos con respecto a la media.

Adecuados para usar como un LFNI en las composiciones coadyuvantes del aclarado son aquellos LFNI que tienen puntos de enturbiamiento relativamente bajos y un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) alto. Los puntos de enturbiamiento de las soluciones al 1% en agua son de forma típica inferiores a 32°C y de forma alternativa inferiores, p. ej., a 0°C, para conseguir un control óptimo de la formación de jabonaduras en un amplio intervalo de temperaturas del agua.

Un LFNI puede, por ejemplo, estar presente en una cantidad en el intervalo de 0,01% a 60%, de forma alternativa de 0,01% a 50%, y de forma alternativa de 0,01% a 40%, en peso de la composición coadyuvante del aclarado.

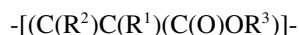
50 En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado comprende de 0,01% a 60% en peso de la composición de un tensioactivo no iónico poco espumante que tiene un punto de enturbiamiento inferior a 30°C. En otra realización no limitativa, el tensioactivo puede ser un tensioactivo no iónico de bajo punto de enturbiamiento seleccionado del grupo que consiste en tensioactivo no iónico terminalmente protegido con alquilo  $C_{9/11}EO_8$ -ciclohexil acetal,  $C_{11}EO_7$ -n-butyl acetal,  $C_{9/11}EO_8$ -2-etilhexil acetal,  $C_{11}EO_8$ -piranilo, alcoxilato de alcohol y mezclas de los mismos.

En otra realización no limitativa, el LFNI puede incluir un alcohol  $C_{18}$  polietoxilado que tiene un grado de etoxilación de 8 comercializado como SLF18® por Olin Corp™ o cualquier LFNI biodegradable que tenga las propiedades de punto de fusión discutidas anteriormente en la presente memoria, y mezclas de los mismos.

### *Polímero dispersante*

65 El polímero dispersante es un copolímero de poliacrilato modificado de bajo peso molecular. Dichos copolímeros contienen como unidades monoméricas: a) de 90% a 10%, de forma alternativa de 80% a 20%, en peso de ácido acrílico o sus sales y b) de 10% a 90%, de forma alternativa de 20% a 80%, en peso de un monómero acrílico sustituido o su sal y tienen la fórmula general:

## ES 2 298 630 T3



en donde las valencias incompletas incluidas entre corchetes son hidrógeno y al menos uno de los sustituyentes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup>, de forma alternativa R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup>, es un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 carbonos, R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> puede ser un hidrógeno y R<sup>3</sup> puede ser un hidrógeno o sal de metal alcalino. En una realización alternativa se puede utilizar un monómero acrílico sustituido en donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>2</sup> es hidrógeno y R<sup>3</sup> es sodio. Los polímeros dispersantes son útiles en composiciones coadyuvantes del aclarado porque proporcionan una mayor capacidad de formación de películas, mayor humectación de superficies y mayor suspensión y/o dispersión de partículas.

Polímeros adecuados se describen en la patente US-4.379080, concedida a Murphy el 5 de abril de 1983. Estos polímeros impiden la deposición de carbonato de calcio o silicato de magnesio sobre la vajilla. Otros polímeros dispersantes adecuados incluyen aquellos descritos en la patente US-3.308,067, concedida el 7 de marzo de 1967 a Diehl. Ácidos monoméricos insaturados que se pueden polimerizar para formar polímeros dispersantes adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilén malónico. La presencia de segmentos monoméricos que no contienen radicales carboxilato tales como éter metilvinílico, estireno, etileno, etc. puede ser adecuada siempre que estos segmentos no constituyan más de aproximadamente 50% en peso del polímero dispersante.

En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede incluir un polímero dispersante que comprenda uno o más homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y mezclas de los mismos.

Se pueden utilizar formas prácticamente no neutralizadas del polímero en las composiciones coadyuvantes del aclarado. El peso molecular del polímero puede variar en un amplio intervalo, por ejemplo de 1000 a 500.000, de forma alternativa de 1000 a 250.000. Si la composición coadyuvante del aclarado es para usar en aparato lavavajillas de Norteamérica, puede ser deseable que el peso molecular del polímero esté en el intervalo de 1000 a 5.000.

También pueden utilizarse copolímeros de acrilamida y acrilato que tienen un peso molecular de 3.000 a 100.000, de forma alternativa de 4.000 a 20.000, y un contenido de acrilamida de menos de 50%, de forma alternativa de menos de 20%, en peso del polímero dispersante. De forma alternativa, este polímero dispersante puede tener un peso molecular de 4.000 a 20.000 y un contenido de acrilamida de 0% a 15%, en peso del polímero.

El polímero dispersante de poliacrilato de bajo peso molecular de forma alternativa tiene un peso molecular de menos de 15.000, de forma alternativa de 500 a 10.000, de forma alternativa de 1.000 a 5.000. De forma alternativa, el copolímero de poliacrilato de uso en la presente invención puede tener un peso molecular de 3500 y es la forma no neutralizada del polímero que comprende 70% en peso de ácido acrílico y 30% en peso de ácido metacrílico.

Otros copolímeros de poliacrilato modificados adecuados incluyen los copolímeros de bajo peso molecular de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados descritos en las patentes US-4.530.766 y US-5.084.535.

En otra realización no limitativa, los polímeros dispersantes pueden también incluir poliacrilatos con un peso molecular promedio de 1.000 a 10.000, y copolímeros de acrilato/maleato o acrilato/fumarato con un peso molecular promedio de 2.000 a 80.000 y una relación entre segmentos de acrilato:maleato o fumarato de 30:1 a 1:2. Ejemplos de dichos copolímeros basados en una mezcla de monómeros de monocarboxilato y dicarboxilato insaturados se describen en la patente EP-66.915, publicada el 15 de diciembre de 1982.

En otra realización no limitativa, los polímeros dispersantes útiles de la presente invención pueden incluir los polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de 950 a 30.000, que puede obtenerse de Dow Chemical Company de Midland, Michigan. Estos compuestos, por ejemplo, que tienen un punto de fusión dentro del intervalo de 30°C a 100°C pueden obtenerse con pesos moleculares de 1450, 3400, 4500, 6000, 7400, 9500 y 20.000. Estos compuestos se forman por polimerización de etilenglicol o propilenglicol con el número necesario de moles de óxido de etileno o propileno para proporcionar el peso molecular y el punto de fusión deseados en los etilenglicol y polipropilenglicol respectivos. Los polietilenglicoles, polipropilenglicoles y los glicoles mixtos se mencionan con la fórmula:



en donde m, n y o son números enteros que cumplen los requisitos de peso molecular y temperatura antes mencionados.

En otra realización no limitativa, los polímeros dispersantes útiles en la presente invención pueden incluir los éster-sulfatos de celulosa como el acetato-sulfato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de hidroxietilcelulosa, sulfato de metilcelulosa, sulfato de hidroxipropilcelulosa y mezclas de los mismos. Se puede utilizar sulfato de celulosa sódica como alternativa.

En otra realización no limitativa, el polímero dispersante derivado de celulosa puede ser una carboximetilcelulosa. En otra realización no limitativa, el polímero dispersante puede ser un polímero dispersante orgánico tal como un poliaspartato.

## ES 2 298 630 T3

Otros polímeros dispersantes adecuados son los polisacáridos carboxilados, especialmente almidones, celulosas y alginatos, descritos en la patente US-3.723.322, concedida a Diehl el 27 de marzo de 1973; los ésteres de dextrina de ácidos policarboxílicos descritos en la patente US-3.929.107, concedida a Thompson el 11 de noviembre de 1975; los éteres de almidón de hidroxialquilo, ésteres de almidón, almidones oxidados, dextrina e hidrolizados de almidón descritos en la patente US-3.803.285, concedida a Jensen el 9 de abril de 1974; los almidones carboxilados descritos en la patente US-3.629.121, concedida a Eldib el 21 de diciembre de 1971, y los almidones de dextrina descritos en la patente US-4.141.841, concedida a McDanald el 27 de febrero de 1979.

De estar presente, un polímero dispersante en la composición coadyuvante del aclarado es compatible con los demás componentes. Un polímero dispersante puede, por ejemplo, estar presente en una cantidad de 0,01% a 25%, de forma alternativa de 0,5% a 20% y de forma alternativa de 1% a 7%, en peso de la composición coadyuvante del aclarado.

### *Perfume*

Se puede utilizar cualquier perfume adecuado en cualquier cantidad adecuada para elaborar la composición coadyuvante del aclarado. Los perfumes son útiles para mejorar los perfiles de olor de la composición coadyuvante del aclarado que contiene sales de metal solubles en agua durante la operación del lavavajillas.

Un perfume puede, por ejemplo, estar presente en una cantidad de 0,01% a 5%, de forma alternativa de 0,1% a 3%, y de forma alternativa de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2%, de una composición de perfume. Los perfumes adecuados utilizados en esta composición coadyuvante del aclarado se pueden clasificar como perfumes florales y no florales.

Las siguientes referencias describen una amplia gama de perfumes: US-3.983.079, US-4.105.573, US-4.219.436, US-4.339.356, US-4.515.705, US-4.714.562, US-4.740.327, US-4.933.101, US-5.061.393, US-5.066.419, US-5.154.842, US-5.232.613, US-5.500.154, US-5.670.475, US-6.143.707 y US-6.194.362.

### *Medio vehiculante*

Se puede utilizar cualquier medio vehiculante adecuado en cualquier cantidad adecuada para elaborar la composición coadyuvante del aclarado. Los medios vehiculantes adecuados incluyen tanto líquidos como sólidos. Se proporcionan varios ejemplos no limitativos de tipos de medio vehiculante a título explicativo pero no de forma excluyente. En un ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado se puede proporcionar en forma de un líquido acuoso en un recipiente. En otro ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado puede existir en forma sólida en un recipiente y el sólido se puede disolver con agua. En otro ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado se puede proporcionar en forma de una combinación de un líquido y un sólido que se puede diluir o disolver con agua. En una realización no limitativa, la forma de la composición coadyuvante del aclarado puede ser un polvo seco, gránulo o pastilla, partículas encapsuladas, y combinaciones de los mismos.

Otro medio vehiculante adecuado puede ser agua, que puede ser destilada, desionizada o agua corriente. Se puede preferir el agua debido a su bajo coste, disponibilidad, seguridad y compatibilidad. En otras realizaciones no limitativas el medio vehiculante puede ser agua corriente.

En una realización no limitativa en donde el medio vehiculante puede ser acuoso, al menos parte del vehículo acuoso se puede depurar más allá del tratamiento que haya recibido para ser convertido en agua corriente (es decir, el agua corriente puede recibir un tratamiento posterior, p. ej., de desionización o destilación). En otra realización no limitativa, al menos parte del vehículo puede ser agua dura con una dureza de al menos 3,3 mM (Calcio:Magnesio = 3:1).

De forma opcional, además de agua, el vehículo puede contener un disolvente orgánico de bajo peso molecular que puede ser muy soluble en agua, p. ej., etanol, metanol, propanol, isopropanol y similares y mezclas de los mismos. Los alcoholes de bajo peso molecular pueden permitir que la superficie de metal duro tratada se seque más rápidamente. El disolvente soluble en agua de bajo peso molecular opcional también puede utilizarse a un nivel de hasta 50%, de forma típica de 0,1% a 25%, de forma alternativa de 2% a 15%, de forma alternativa de 5% a 10%, en peso del medio vehiculante adecuado.

Los factores que han de ser tenidos en cuenta cuando se combina un alto nivel de disolvente con el medio vehiculante adecuado son olor, inflamabilidad, dispersancia e impacto ambiental.

Las composiciones coadyuvantes del aclarado también pueden estar en "forma concentrada", en cuyo caso la composición coadyuvante del aclarado líquida concentrada según una realización no limitativa contendrá una cantidad menor de un medio vehiculante adecuado que las composiciones coadyuvantes del aclarado líquidas convencionales. Por ejemplo, el contenido de medio vehiculante adecuado del sistema concentrado puede estar presente en una cantidad de 30% a 99,99% en peso de la composición coadyuvante del aclarado. El contenido de dispersante de la composición coadyuvante del aclarado del sistema concentrado puede estar presente en una cantidad de 0,001% a 10% en peso de la composición coadyuvante del aclarado.



## ES 2 298 630 T3

### *Aglutinante*

Las composiciones coadyuvantes del aclarado sólidas también pueden contener cualquier aglutinante adecuado en cualquier cantidad adecuada. El agente aglutinante de la composición coadyuvante del aclarado sólida mantiene unidos los componentes secos en una masa única. El agente aglutinante puede comprender cualquier material que sea relativamente muy fundible y que mantendrá la integridad del producto.

Los aglutinantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, materiales tales como tensioactivos no iónicos, polietilenglicoles, tensioactivos aniónicos, polímeros filmógenos, ácidos grasos y mezclas de los mismos, en donde el aglutinante no funde por debajo de 40°C, según se describe en la patente US-4.486.327, concedida a Murphy y col. el 4 de diciembre de 1984. En algunas realizaciones, algunos aglutinantes incluyen fosfatos de metal alcalino, amidas grasas y combinaciones de los mismos.

Los aglutinantes adecuados pueden, por ejemplo, ser opcionalmente incorporados en la composición coadyuvante del aclarado a un nivel de 0,05% a 98%, de forma alternativa de 0,05% a 70%, de forma alternativa de 0,05% a 50%, de forma alternativa de 0,05% a 30%, de forma alternativa de 0,05% a 10%, y de forma alternativa de 0,1% a 5%, en peso de la composición total. También pueden estar presentes materiales de carga en la composición coadyuvante del aclarado. Estos materiales pueden incluir sacarosa, ésteres de sacarosa, cloruros o sulfatos de metal alcalino en cantidades de 0,001% a 60%, y de forma alternativa de 5% a 30%, de la composición.

### *Hidrótropo*

Se puede utilizar cualquier hidrótropo adecuado en cualquier cantidad adecuada para elaborar la composición coadyuvante del aclarado. Los hidrótropos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, bencenosulfonato de sodio, toluensulfonato de sodio, cumensulfonato de sodio y mezclas de los mismos.

Las siguientes referencias describen una amplia variedad de hidrótropos adecuados: US-6.130.194, US-5.942.485, US-5.478.503, US-5.478.502, US-6.482.786, US-6.218.345, US-6.191.083, US-6.162.778, US-6.152.152, US-5.540.865, US-5.342.549, US-4.966.724, US-4.438.024 y US-3.933.671.

### *Forma del producto*

La composición coadyuvante del aclarado se puede utilizar en una variedad de formas de producto incluyendo, aunque no de forma limitativa, gel, sólido, granulado, polvo y combinaciones de los mismos. En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado se puede formular como un sólido que proporcione una sal de metal soluble en agua al aclarado sin una precipitación excesiva. En otra realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado que comprende sal de metal soluble en agua en forma de un sólido podría ser diseñada para retrasar la liberación de la sal de metal soluble en agua hasta el ciclo de aclarado.

La composición coadyuvante del aclarado en cualquier forma física (p. ej. líquido, gel, sólido, granulado, polvo, y combinaciones de los mismos) puede ser envasada en una bolsa soluble en agua o dispersable en agua, y combinaciones de las mismas, para suministrar la sal de metal soluble en agua a la solución de aclarado. La composición coadyuvante del aclarado puede estar en forma de una dosis unitaria que permite una liberación controlada (por ejemplo una liberación retardada, sostenida, disparada o lenta) de la sal de metal soluble en agua durante el ciclo de aclarado de un aparato lavavajillas.

Las bolsas solubles en agua de un único compartimento o de múltiples compartimentos pueden ser adecuadas para su uso. En el caso de los productos aditivos y de componentes múltiples, la composición coadyuvante del aclarado no necesita estar en la misma forma física. En otra realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado se puede formular en una bolsa de múltiples compartimentos de manera que se minimicen las interacciones negativas con otros componentes coadyuvantes del aclarado.

En otra realización, las composiciones coadyuvantes del aclarado adecuadas para usar se pueden administrar desde cualquier dispositivo adecuado, tal como frascos (frascos asistidos por bomba, frascos flexibles), dispensadores de pasta, cápsulas, frascos de múltiples compartimentos, cápsulas de múltiples compartimentos, bolsas solubles en agua de un único compartimento o de compartimentos múltiples y combinaciones de los mismos.

En otra realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede estar en forma de una dosis unitaria que permite la liberación controlada (por ejemplo liberación retardada, sostenida, disparada o lenta) de la sal de metal soluble en agua durante el ciclo de aclarado de un aparato lavavajillas. En las formas de dosis unitaria, por ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado puede ser un sólido, granulado, polvo, líquido, gel y combinaciones de los mismos y se puede proporcionar como una pastilla o puede estar contenida en una bolsa soluble en agua de un único compartimento o de compartimentos múltiples.

# ES 2 298 630 T3

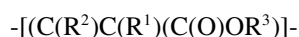
## REIVINDICACIONES

5 1. Una composición coadyuvante del aclarado para reducir la corrosión de los metales y la formación de óxido **caracterizada** por que comprende:

- a) de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 70% en peso de al menos una sal de metal soluble en agua;
- b) de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 25% en peso de un ácido;
- 10 c) de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 60% en peso de un tensioactivo no iónico;
- d) un polímero dispersante, y
- 15 e) de forma opcional, al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en ácido, polímero dispersante, perfume, hidrótopo, aglutinante, medio vehiculante, sustancia activa antibacteriana, tinte y mezclas de los mismos;

20 en donde dicha composición coadyuvante del aclarado tiene un pH de menos de aproximadamente 5 medido a una concentración del 10% en una solución acuosa y en donde dicha al menos una sal de metal soluble en agua comprende cinc y en donde dicha sal de cinc soluble en agua es seleccionada del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, gluconato de cinc, formiato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc, benzoato de cinc, borato de cinc, bromuro de cinc, lactato de cinc, laurato de cinc, perborato de cinc, sulfonato de cinc, tartrato de cinc y mezclas de los mismos y en donde dicho polímero dispersante es un copolímero de poliacrilato modificado de bajo peso molecular, en donde dicho copolímero contiene como unidades monoméricas:

- a) de aproximadamente 90% a aproximadamente 10% en peso de ácido acrílico o sus sales, y
- 30 b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 90% en peso de un monómero acrílico sustituido o su sal y tienen la fórmula general:



35 en donde las valencias incompletas incluidas entre corchetes son hidrógeno y al menos uno de los sustituyentes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> es un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 carbonos y en donde R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> puede ser un hidrógeno y R<sup>3</sup> puede ser un hidrógeno o sal de metal alcalino.

40 2. Una composición coadyuvante del aclarado según la reivindicación 1, en donde dicha composición coadyuvante del aclarado proporciona de aproximadamente 0,01 mM a aproximadamente 10 mM, de forma alternativa de aproximadamente 0,02 mM a aproximadamente 5 mM, de dicha al menos una sal de metal soluble en agua a la solución de aclarado.

45 3. Una composición coadyuvante del aclarado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en sustancias orgánicas, inorgánicas, y mezclas de las mismas.

50 4. Una composición coadyuvante del aclarado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido acético, ácido aspártico, ácido benzoico, ácido bórico, ácido brómico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido glucónico, ácido glutámico, ácido clorhídrico, ácido láctico, ácido málico, ácido nítrico, ácido sulfámico, ácido sulfúrico, ácido tartárico y mezclas de los mismos.

5. Una composición coadyuvante del aclarado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho pH está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 4.

55 6. Una composición coadyuvante del aclarado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho polímero dispersante comprende al menos uno o más homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y mezclas de los mismos.

60 7. Una composición coadyuvante del aclarado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho polímero dispersante es un polímero dispersante de poliacrilato de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de menos de aproximadamente 15.000, de forma alternativa de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, y de forma alternativa aproximadamente 3500, y es la forma no neutralizada del polímero que comprende aproximadamente 70% en peso de ácido acrílico y aproximadamente 30% en peso de ácido metacrílico.

65 8. Una composición coadyuvante del aclarado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas valencias incompletas entre corchetes son hidrógeno y al menos uno de los sustituyentes R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 carbonos.

## ES 2 298 630 T3

9. Una composición coadyuvante del aclarado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho polímero dispersante es un monómero acrílico sustituido, y en donde  $R^1$  es metilo,  $R^2$  es hidrógeno y  $R^3$  es sodio.

5 10. Una composición coadyuvante del aclarado según la reivindicación 1, en la que dicha composición además comprende al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hidrótrofo, aglutinante, polímero dispersante, perfume, medio vehiculante, sustancia activa antibacteriana, tinte y mezclas de los mismos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65