

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 256**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/38** (2006.01)

**C11D 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05715441 .1**

96 Fecha de presentación: **22.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1720964**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2006**

54 Título: **COMPUESTOS DE MANGANESO LIGADOS POR POLÍMERO EN COMPOSICIONES DE LIMPIEZA.**

30 Prioridad:  
**02.03.2004 EP 04004769**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.12.2011**

73 Titular/es:  
**DALLI-WERKE GMBH & CO. KG  
ZWEIFALLER STRASSE 120  
52224 STOLBERG, DE**

72 Inventor/es:  
**BEENEN, Henk;  
DE BOER, Robbert;  
STROEKS, Inge;  
VAN OMMEN, Janco;  
KRICHEL, Jürgen;  
PHILIPPSEN-NEU, Elke y  
AYAN, Gaye**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 371 256 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

Compuestos de manganeso ligados por polímero en composiciones de limpieza

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a composiciones de limpieza que comprenden un proteinato de manganeso como agente reductor y al uso de dichos compuestos de manganeso en composiciones de limpieza, en particular a composiciones para lavavajillas que comprenden un compuesto de manganeso unido a proteína como agente de protección de plata frente a la corrosión y al uso de dicho compuesto de manganeso en composiciones para lavavajillas.

10 En general, es bien sabido que las superficies de plata, incluso cuando no se usan, pierden el brillo con el tiempo debido a reacciones corrosivas. Se puede observar el mismo fenómeno cuando se lavan vajillas de plata en lavavajillas. Esto es debido a varias reacciones químicas que pueden tener lugar cuando la plata entra en contacto con los compuestos que contienen azufre, oxígeno y cloro a las temperaturas elevadas y condiciones de alcalinidad de la máquina lavavajillas. Los compuestos que contiene azufre proceden de los restos de comida, por ejemplo, yema de huevo, que se disuelven en el agua del lavavajillas. Los compuestos que contiene azufre reactivos con las superficies de plata, por ejemplo ácido paracético, se pueden formar cuando se usan activadores de blanqueo en la composición de limpieza para lavavajillas. La elevada cantidad de sal en el agua del lavavajillas puede dar lugar a placas que contiene cloro sobre las superficies de plata.

20 Se han descrito varios agentes de protección frente a la corrosión de plata en la bibliografía de patentes. La patente británica GB 1131738 divulga agentes para lavavajillas que usan benzotriazoles como inhibidor de la corrosión de plata. Los benzotriazoles en el contexto de protección de plata frente a la corrosión también se divulgan en la patente de EE.UU. 2.549.539 y en las patentes europeas EP 135 226 y EP 135 227.

25 Otro grupo de compuestos usados como agentes de protección de plata frente a la corrosión comprende sales de manganeso o compuestos de complejos de manganeso. La patente alemana pendiente de publicación número DE 4315397 divulga compuestos redox orgánicos e inorgánicos que contienen compuestos de manganeso (II), por ejemplo sulfato de manganeso (II), acetoacetato de manganeso (II) y acetilacetato de manganeso (II). Estos compuestos de manganeso de baja valencia tienen que ser revestidos antes de su uso en las composiciones de limpieza que contienen agentes de blanqueo con el fin de evitar su oxidación o descomposición durante el almacenamiento.

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un agente que confiere propiedades de protección de plata frente a la corrosión a las composiciones de limpieza, preferentemente una composición de limpieza para lavavajillas, en el que el agente se puede usar sin modificar, por ejemplo, siendo revestido por una capa de revestimiento resistente al agua, antes de su uso en las composiciones de limpieza.

Este objeto se puede conseguir por medio de la presente invención, es decir, por medio de las reivindicaciones independientes y dependientes, que se describen con detalle a continuación.

35 En su aspecto más amplio, la invención se refiere al uso de un proteinato de manganeso como agente reductor en composiciones de limpieza.

En otro aspecto, la invención proporciona una composición limpiador que contiene un proteinato de manganeso como agente reductor.

40 De manera sorprendente, se ha encontrado que las composiciones de limpieza para lavavajillas que contienen manganeso de baja valencia (compuesto(s)) asociado a polímeros, en forma de proteinato de manganeso, exhiben excelentes propiedades de protección de plata frente a la corrosión.

45 Por "corrosión" se pretende significar cualquier cambio visible de la superficie metálica, preferentemente de la superficie de plata. Por ejemplo, cambio visible de la superficie de plata puede proceder de reacciones químicas de la plata con compuestos que contienen azufre, oxígeno o cloro en las condiciones existentes en una máquina lavavajillas.

50 El polímero que se usa de acuerdo con la presente invención es una proteína o uno de sus fragmentos, en la que el término "proteína" significa cualquier tipo de proteínas como por ejemplo conglomerados de proteínas con varias sub-unidades, proteínas que una cadena de secuencia sencilla de aminoácidos y fragmentos de proteínas o péptidos. Podría ser, pero no es necesario, que la proteína presentara cualquier actividad catalítica. La proteína puede comprender cualquier estructura tridimensional o puede ser de tipo espira aleatoria.

Por "proteinato" se entiende cualquier conglomerado de proteína, proteína(s), fragmento(s) de proteína o péptido(s) que contiene al menos un ión de metal o un átomo o un compuesto de metal, preferentemente un ión de manganeso, átomo o compuesto, en el que dicho ión, átomo o compuesto se encuentra unido o asociado a o rodeado por o contenido en dicha proteína o fragmento de proteína.

El manganeso o compuesto de manganeso se encuentra unido a al menos una proteína o fragmento de proteína o péptido o se encuentra rodeado por, asociado a o contenido en al menos una proteína, fragmento de proteína o péptido.

5 Preferentemente, al menos un ión de manganeso, átomo o compuesto se encuentra unido, asociado a, contenido en o rodeado por la proteína. Más preferible al menos dos, particularmente preferible al menos cuatro iones de manganeso, átomos o compuestos se encuentran presentes. Compuestos preferidos de manganeso son sales de manganeso (II).

10 El polímero que contiene manganeso está provisto de un "proteinato de manganeso", en el que preferentemente un sulfato de manganeso, particularmente preferible un sulfato de manganeso (II) monohidratado se encuentra unido a, asociado con o rodeado por la proteína. Un proteinato de Mn particularmente preferido es un producto denominado PROTEINATO DI MANGANESE, disponible en SCIT 2000 S.p.A., Chiampo, Italia. Dichos proteinatos de manganeso, hasta ahora, son conocidos como ingredientes en alimentación, en particular en alimentación para ganado.

15 En una realización preferida de la invención, la composición de limpieza es una composición de limpieza para lavavajillas automáticos (ADCC) en forma de pastilla o de granulado.

En una realización preferida de la composición de limpieza con forma de pastilla, la composición contiene de manera adicional un agente de blanqueo en el que el compuesto de manganeso y el agente de blanqueo se proporcionan en capas separadas de la pastilla.

20 En otra realización, la composición de limpieza se encuentra en forma de granulados, en el que el proteinato de manganeso y el agente de blanqueo se mezclan para dar una composición de limpieza, sin embargo, el compuesto de manganeso y el agente de blanqueo no tienen contacto directo.

Preferentemente, la composición de limpieza es una composición de limpieza para lavavajillas, que comprende además ingredientes tales como los que comprenden normalmente las composiciones para lavavajillas, por ejemplo escogidos entre, pero no limitados a, los siguientes ingredientes.

25 De manera adicional al compuesto de manganeso en asociación con el polímero, además la composición puede contener otros catalizadores corrientes de blanqueo de metal de transición. Los catalizadores de blanqueo de metal de transición pueden variar desde sales de metal de transición con soporte o sin soporte, incluyendo pero no limitándose a las de hierro, manganeso, cobre, cobalto y rutenio; véanse por ejemplo las sales simples de hierro o manganeso solubles en agua de la patente de EE.UU. 3.398.096 tales como las sales divalentes, trivalentes, tetravalentes y cuadrivalentes; hasta catalizadores más sofisticados tales como los de las siguientes referencias:

30 Un grupo de catalizadores normalmente usado son los que comprenden manganeso. Dichos compuestos son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores basados en manganeso descritos en la patente de EE.UU. 5.246.621, patente de EE.UU. 5.244.594; patente de EE.UU. 5.194.416; patente de EE.UU. 5.114.606 y documentos EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 440 y EP-A 544 490. Otros catalizadores de blanqueo basados en metal incluyen los descritos en los documentos de patente de EE.UU. 4.430.243 y 5.114.611. El uso de manganeso con varios ligandos de complejo para mejorar el blanqueo también se ha documentado en las siguientes patentes de Estados Unidos; 4.728.455; 5.284.944; 5.246.612; 5.256.779; 5.280.117; 5.274.147; 5.153.161 y 5.227.084.

40 En general se usan las sales de hierro o de manganeso de ácidos aminocarboxílicos; estas incluyen sales aminocarboxilato de hierro y de manganeso divulgadas para las técnicas de blanqueo en el procesado fotográfico de color. Una sal de metal de transición particularmente útil es la procedente de etilendiaminodisuccinato, y se puede usar cualquier complejo de este ligando con hierro o manganeso. Uno de dichos sistemas catalíticos se describe en la solicitud de EE.UU. transferida N°. Ser. 08/210, 186, depositada el 17 de Mayo de 1994.

45 Los catalizadores de blanqueo útiles en composiciones para máquinas lavavajillas y en composiciones de detergente concentrado en forma de polvo también se pueden escoger como apropiadas para la presente invención. Para ejemplos de catalizadores de blanqueo apropiados, véanse las patentes de EE.UU. 4.246.612 y 5.227.084.

Véase también la patente de EE.UU. 5.194.416 que muestra complejos mononucleares de manganeso (IV) tales como (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>) de Mn(IV).

50 Otro tipo de catalizador de blanqueo, como se divulga en la patente de EE.UU. 5.114.606, es un complejo de manganeso (II), (III) y/o (IV) soluble en agua con un ligando que es un compuesto de polihidróxido no-carboxilato que tiene al menos tres grupos C-OH consecutivos. Ligandos preferidos incluyen sorbitol, iditol, dulcitol, manitol, xilitol, arabitól, adonitol, mesoeritritol, meso-inositol, lactosa y sus mezclas.

La patente de EE.UU. 5.114.611 muestra un catalizador de blanqueo que comprende un complejo de metales de transición, que incluyen Mn, Co, Fe ó Cu, con un ligando no-(macro)-cíclico.

Otros ejemplos incluyen gluconato de Mn,  $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$  y el Mn binuclear sometido a formación de complejo con ligandos tetra-N-dentados y bi-N-dentados, incluyendo  $(\text{N}_4\text{Mn}(\text{III})(\mu\text{-O}_2)\text{Mn}(\text{IV})\text{N}_4)^+$  y  $[\text{Bipy}_2\text{Mn}(\text{II})(\mu\text{-O}_2)\text{Mn}(\text{IV})\text{bipy}_2](\text{ClO}_4)_3$ .

5 También se pueden preparar catalizadores de blanqueo mediante la combinación de un ligando soluble en agua con una sal de metal de transición soluble en agua tal como una sal de manganeso en medio acuoso y concentran la mezcla resultante por medio de evaporación. Se puede usar en el presente documento cualquier sal apropiada soluble en agua de metal de transición, con la condición de que se sepa que el metal reacciona con agua oxigenada. Se pueden usar los estados de oxidación (II), (III), (IV) y/o (V).

10 De acuerdo con la invención, puede estar presente el manganeso suficiente en el líquido de lavado incluyendo proteinato de Mn en las composiciones, sin embargo, para garantizar su presencia en cantidades catalíticamente eficaces la adición del catalizador de blanqueo mencionado anteriormente.

15 Se describen otros catalizadores de blanqueo, por ejemplo, en EP-A 408 131 (catalizadores de complejos de cobalto), EP-A 384 503 y EP-A 306 089 (catalizadores de metalo-porfirina), EE.UU. 4.728.455 (catalizador de ligando multidentado/manganeso), EE.UU. 4.711.748 y EP-A 224 952 (manganeso adsorbido sobre catalizador de aluminosilicato), EE.UU. 4.601.845 (soporte de aluminosilicato con sal de manganeso y cinc o magnesio), EE.UU. 4.626.373 (catalizado manganeso/ligando), EE.UU. 4.119.557 (catalizador de complejo de hierro), DE 2.054.019 (catalizador de quelato de cobalto), CA 866.191 (sales que contienen metales de transición), EE.UU. 4.430.243 (agentes de formación de quelatos con cationes de manganeso y cationes de metal no catalíticos) y EE.UU. 4.728.455 (catalizadores de gluconato de manganeso).

20 Los catalizadores de blanqueo, cuando se usan en la presente invención, preferentemente se segregan de la fuente de agua oxigenada, o de QSBAs, QSPs o de peróxidos de diacilo. Un enfoque apropiado, que puede presentar la ventaja adicional de conferir un efecto protector a las enzimas que se usan en el presente documento, consiste en procesar las enzimas con un revestimiento de catalizador de blanqueo de metal de transición, de manera opcional con un tensioactivo no iónico ceroso.

25 En otro modo, se pueden preparar los catalizadores de blanqueo que contienen metal de transición in situ por medio de reacción de una sal de metal de transición con un agente apropiado de formación de quelatos. Por ejemplo, una mezcla de sulfato de manganeso y EDDS (véase la divulgación siguiente de Agente de Formación de Quelato).

30 En los casos de elevada coloración, se pueden co-procesar catalizadores de blanqueo que contienen metal de transición con zeolitas, tales como zeolita A o zeolita P, con el fin de reducir el impacto de color y mejorar la estética del producto.

35 Como cuestión práctica, y no a modo de limitación, se pueden ajustar las composiciones y procesos del presente documento para proporcionar del orden de al menos una parte por millón de la especie de catalizador activo de blanqueo en el medio de lavado acuoso, y preferentemente proporcionar de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 700 ppm, más preferentemente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 500 ppm, de las especies de catalizador en el líquido de lavado.

Además, de manera general el sistema de blanqueo contiene una fuente de agua oxigenada, como la que se define a continuación, siempre y cuando el material de mejora del blanqueo o los materiales escogidos entre el grupo que consiste en:

- 40
- i) peróxidos orgánicos, especialmente peróxidos de diacilo;
  - ii) activadores de blanqueo con sustitución cuaternaria;
  - iii) perácidos con sustitución cuaternaria;
  - iv) catalizadores de blanqueo de metales de transición;
  - v) enzimas de peroxidasa; y
  - 45 vi) sus mezclas

no contengan un fuente de oxígeno de blanqueo por sí mismos. Es decir, cuando el material de mejora del blanqueo (b) comprende únicamente un componente (ii), (iv) ó (ii) +(iv), entonces se debe añadir una fuente de agua oxigenada para completar el sistema mínimo de blanqueo. Por otra parte, cuando se escoge el material de mejora de blanqueo entre componentes (i), (iii) (v) y sus mezclas, no resulta esencial añadir una fuente de agua oxigenada.

50 En realizaciones preferidas de la invención, se proporciona una fuente de agua oxigenada independientemente de si el material de mejora del blanqueo proporciona oxígeno de blanqueo. Típicamente, la fuente de agua oxigenada es agua oxigenada en sí misma, o un compuesto que proporciona agua oxigenada en disolución, tal como es el caso de perborato de sodio monohidratado, perborato de sodio tetrahidratado, percarbonato de sodio o sus mezclas. Se pueden usar las formas revestidas de estas fuentes sólidas de agua oxigenada.

55 Fuentes preferidas de agua oxigenada incluyen perborato de sodio, disponibles comercialmente, por ejemplo, en forma de mono- o tetrahidratada; peroxihidrato de urea, percarbonato de sodio y peróxido de sodio. De manera

particular, se prefieren perborato de sodio, perborato de sodio monohidratado y percarbonato de sodio. Se prefiere especialmente percarbonato debido a las cuestiones ambientales asociadas al boro. Muchos países están desarrollando legislación para eliminar elementos tales como el boro de las formulaciones.

5 El percarbonato altamente preferido puede encontrarse en forma revestida o no revestida. El tamaño medio de partícula del percarbonato no revestido varía de aproximadamente 400 a aproximadamente 1200 micrómetros, del modo más preferido de aproximadamente 400 a aproximadamente 600 micrómetros. Si se usa percarbonato revestido, los materiales de revestimiento preferidos incluyen carbonato, sulfato, silicato, borosilicato y sus mezclas.

10 Preferentemente, la proporción molar de agua oxigenada con respecto a material de mejora del blanqueo en la presente invención varía de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1. Proporciones altamente preferidas varían de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 3:1.

15 De manera opcional, se pueden añadir a las composiciones activadores de blanqueo convencionales no iónicos o aniónicos que tienen en común que no contienen nitrógeno cuaternario (en el presente documento junto con sus correspondientes perácidos, para conveniencia, todos ellos identificados como "activadores de blanqueo no cuaternarios") tales como TAED, NOBS (nonanoiloxibencensulfonato), benzoil caprolactama, benzoil valerolactama o sus mezclas. Otros materiales de blanqueo opcionales de esta clase no cuaternaria incluyen ácidos peroxycarboxílicos heterocíclicos del documento de EE.UU. 5.071.584; activadores de blanqueo no cuaternarios y mezclas tales como las del documento de EE.UU. 5.269.962; peroxiácidos tensioactivos tales como los del documento de EE.UU. 4.655.781; peroxiácidos hidrofílicos o hidrotropicos tales como los descritos en el documento de EE.UU. 4.391.723; y perácidos más antiguos del ácido peroxibenzoico o derivados del activados tales como los del documento de EE.UU. 3.075.921 o EE.UU. 2.955.905.

25 Las enzimas de proteasa normalmente se encuentran presentes en realizaciones preferidas de la invención en cantidades suficientes para proporcionar de 0,005 a 0,1 unidades de Anson (AU) de actividad por gramo de composición. La enzima proteolítica puede ser de origen animal, vegetal o de un microorganismo (preferida). Se prefiere más enzima proteolítica serina de origen bacteriano. Se pueden usar formas de enzima purificada o no purificada. La definición incluye enzimas proteolíticas producidas por medio de mutantes modificados químicamente o genéticamente, como son las variantes próximas de enzima estructural. Particularmente preferida, a modo de enzima proteolítica, es la enzima proteolítica de serina bacteriana obtenida a partir de Bacillus, Bacillus subtilis y/o Bacillus licheniformis. Enzimas proteolíticas disponibles comercialmente incluyen Alcalase TM, Espersae TM, Durazym TM, Savinase TM, Maxatase TM, Maxacal TM y Maxapem TM15 (proteína fabricada por Maxacal); Purafect TM y BPN subtilisin y BPN' se encuentran también disponibles comercialmente. Las enzimas proteolíticas preferidas también abarcan proteasas de serina bacteriana modificada, tales como las descritas en EP-A 251 446 y que se denomina en el presente documento "Proteasa B" y en el documento EP-A 19 404, Venegas, que se refiere a enzima proteolítica de serina bacteriana modificada que es denominada "Proteasa A". Se prefiere más la denominada "Proteasa C", que es una variante triple de una proteasa de serina alcalina de Bacillus en el que la tirosina sustituye a valina en la posición 104, serina sustituye a asparagina en la posición 123 y alanina sustituye a treonina en la posición 274. La proteasa se describe en el documento WO 91/06637. También se incluyen en el presente documento variantes modificadas genéticamente, en particular de Proteasa C. Algunas enzimas proteolíticas preferidas se escogen entre el grupo que consiste en Savinase TM, Esperase TM, Maxacal TM, Purafect TM, BPN', Proteasa A y Proteasa B y sus mezclas. Se prefieren las enzimas de proteasa de serina bacteriana obtenidas de Bacillus subtilis y/o Bacillus licheniformis. Una proteasa especialmente preferida en el presente documento denominada "Proteasa D" es la variante de carbonil hidrolasa que presenta una secuencia de aminoácidos que no se encuentra en la naturaleza, que procede de un precursor de carbonil hidrolasa mediante sustitución de un aminoácido diferente por una pluralidad de residuos de aminoácido en una posición de dicha carbonil hidrolasa equivalente a la posición +76, en combinación con una o más posiciones de residuos de aminoácido equivalentes a las que se escogen entre el grupo que consiste en +99, +101, +103, +107 y +123 de Bacillus amyloliquefaciens subtilisin como se describe en las solicitudes de patente de EE.UU. de A. Baeck, C.K. Ghosh, P.P. Greycar, R.R. Bott y L.J. Wilson, tituladas "Protease-Containing Cleaning Compositions" que presenta número de serie de EE.UU. 08/136.797 y "Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes" que presenta número de serie de EE.UU. 08/136.626.

50 Las composiciones preferidas del presente documento comprenden un componente de ajuste de pH que se escoge entre sales inorgánicas alcalinas solubles en agua y adyuvantes orgánicos o inorgánicos solubles en agua. Los componentes de ajuste de pH se escoge de forma que cuando se disuelve ADCC en agua a una concentración de 1.000-5.000 ppm, el pH permanezca en el intervalo de por encima de aproximadamente 8, preferentemente de aproximadamente 9 a aproximadamente 12, siendo particularmente preferido un pH de 10 a 11. El componente de ajuste de pH preferido que no contiene fosfato de la invención se escoge entre el grupo que consiste en:

- (i) carbonato de sodio o sesquicarbonato;
- (ii) silicato de sodio, preferentemente silicato de sodio anhidro que tiene una proporción de SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1, y sus mezclas con cantidades limitadas de metasilicato de sodio;
- 60 (iii) citrato de sodio;
- (iv) ácido cítrico;

- (v) bicarbonato de sodio;
- (vi) borato de sodio, preferentemente borax;
- (vii) hidróxido de sodio; y
- (viii) mezclas de (i) –(vii).

5 Realizaciones preferidas contienen niveles bajos de silicato (es decir, de aproximadamente 3 % a aproximadamente 8 % de SiO<sub>2</sub>)

Ejemplos ilustrativos de sistemas preferidos de ajuste de pH son mezclas binarias de citrato de sodio granular con carbonato de sodio anhidro, y las mezclas de tres componentes de citrato de sodio granular trihidratado, ácido cítrico monohidratado y bicarbonato de sodio anhidro.

10 Preferentemente, la cantidad de componente de ajuste de pH en las ADCCs instantáneas es de aproximadamente 1 % a aproximadamente 50 % en peso de la composición. En una realización preferida, el componente de ajuste de pH se encuentra presente en la ADCC en una cantidad de aproximadamente 5 % a aproximadamente 40 %, preferentemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 % en peso.

15 Para las composiciones del presente documento que presentan un pH entre aproximadamente 9 y aproximadamente 12 de la disolución de lavado inicial, las realizaciones de ADCC particularmente preferidas comprenden, en peso de ADCC, de aproximadamente 5 % a aproximadamente 40 %, preferentemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 %, y del modo más preferido de aproximadamente 15 % a aproximadamente 20 %, de citrato de sodio con una cantidad de carbonato de sodio de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 %, preferentemente de aproximadamente 7 % a 25 %, y del modo más preferido de aproximadamente 8 % a aproximadamente 20 %.

20 El sistema esencial de ajuste de pH se puede complementar (es decir, para la reacción de fijación mejorada en agua dura) con otras sales adyuvantes de detergencia que se escogen entre adyuvantes de detergencia que no contienen fosfatos conocidos en la técnica, que incluyen varios boratos de amonio o con sustitución de amonio, de metal alcalino solubles en agua, hidroxisulfonatos, poliacetatos y policarboxilatos. Se prefieren sales de dichos materiales de metales alcalinos, especialmente de sodio. Para las propiedades de fijación, se pueden usar adyuvantes orgánicos solubles en agua que no contienen fósforo. Ejemplos de adyuvantes de poliacetato y policarboxilato son las sales sodio, potasio, litio, amonio o con sustitución de amonio de ácido etilendiaminotetracético; ácido nitrilotriacético, ácido tartrato monosuccínico, ácido tartrato disuccínico, ácido oxidisuccínico, ácido carboximetiloxisuccínico, ácido mellítico y sales de sodio de benceno policarboxilato.

30 Cuando se encuentran presentes, se prefieren silicatos de sodio y potasio, especialmente de sodio. Un silicato de metal alcalino particularmente preferido es un silicato de sodio hidratado granular que tiene una proporción de SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de aproximadamente 2,0 o aproximadamente 2,4, disponible en PQ Corporation, denominado Britesil H2O y Britesil H24. El más preferido es un silicato de sodio hidratado granular que tiene una proporción de SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 2,0. Mientras que formas típicas, es decir, polvo y granular, de partículas de silicato hidratado resultan apropiadas, las partículas de silicato preferidas presentan un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 900 µm, con menos que 40 % más que pequeñas que 150 micrómetros y menos que 5 % más grandes que 1700 µm. Particularmente preferida es una partícula silicato con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 400 a aproximadamente 700 µm, con menos que 20 % menor que 150 micrómetros y menos que 1 % mayor que 1700 µm.

40 Los materiales que contienen silicato alternativos que se pueden usar en el componente de ajuste de pH o como adyuvantes incluyen zeolitas, tales como zeolitas A y P, incluyendo las variantes recientemente descritas “de aluminio máximo”; o, más preferentemente, los silicatos en forma de capas tales como SKS-6, una amplia variedad de dichos silicatos se encuentra disponible en Hoechts Corp., o en PQ Corp. Cuando se usan en las composiciones instantáneas para el ajuste de pH, la anticorrosión de aluminio o los efectos absorbedores de tensioactivo, los niveles de cualesquiera silicatos de solubilidad limitada en agua deben ser tales que no se produzcan deposiciones sobre la vajilla.

45 Las composiciones de ADC de la presente invención pueden comprender tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma (LFNIs). El LFNI puede estar presente en cantidades de 0 a aproximadamente 10 % en peso, preferentemente de aproximadamente 0,25 % a aproximadamente 4 %. De la manera más típica, LFNI se usa en ADCCs en base a la acción mejorada de formación de lámina de agua (especialmente en el vidrio) que confieren al producto de ADCC. También abarcan materiales poliméricos que no contienen fosfato ni silicona que se ilustran más a continuación y que se sabe que provocan el despumado de los restos las manchas de alimentos que existen en los lavavajillas automáticos.

50 Los LFNIs preferidos incluyen tensioactivos no iónicos alcoxilados, especialmente etoxilatos procedentes de de alcoholes primarios y sus mezclas con tensioactivos más sofisticados, tales como polímeros de bloques inversos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno. Los tensioactivos de polímero tipo PO/EO/PO son bien conocidos y presentan una acción supresora de la formación de espuma o acción des-espumante, especialmente en relación con los ingredientes de suciedad común tal como huevo.

La invención abarca realizaciones preferidas en las que LFNI se encuentra presente y en la que este componente es sólido a aproximadamente 35 °C, más preferentemente sólido a aproximadamente 25 °C. Para la facilidad de fabricación, un LFNI preferido presenta un punto de fusión de entre aproximadamente 25 °C y aproximadamente 60 °C, más preferentemente entre aproximadamente 26,6 °C y 43,3 °C.

- 5 En una realización preferida, el LFNI es un tensioactivo etoxilado procedente de la reacción de un alcohol monohidroxi o alquilfenol que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, excluyendo átomos de carbono cíclicos, con de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquil fenol en base media.

- 10 Un LFNI particularmente preferido procede de un alcohol graso de cadena lineal que contiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 20 átomos de carbono (alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>), preferentemente un alcohol C<sub>18</sub>, condensado con una media de aproximadamente 6 aproximadamente 15 moles, preferentemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 moles, y del modo más preferido de aproximadamente 7 a aproximadamente 9 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Preferentemente, el tensioactivo no iónico etoxilado derivado de este modo presenta una distribución estrecha de etoxilato con respecto a la media.

- 15 De manera opcional, el LFNI puede contener óxido de propileno en una cantidad de hasta aproximadamente 15 % en peso. Se pueden prepara otros tensioactivos preferidos LFNI pro medio de procesos descritos en la patente de EE.UU. 4.223.163.

- 20 ADCCs altamente preferidos en los que está presente LFNI hacen uso de monohidroxi alcohol etoxilado o alquil fenol y de manera adicional comprenden un compuesto polimérico de bloques de polioxietileno, polioxipropileno; la fracción de monohidroxi alcohol etoxilado o alquil fenol del LFNI que comprende de aproximadamente 20 % a aproximadamente 80 %, preferentemente de aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 %, del LFNI total.

- 25 Compuestos poliméricos apropiados de bloques de polioxietileno-polioxipropileno incluyen los basados en etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y etilendiamina como compuesto de hidrógeno reactivo iniciador. Los compuestos poliméricos preparados a partir de etoxilación secuencial y propoxilación de compuestos de iniciador con un átomo de hidrógeno reactivo sencillo, tal como alcoholes alifáticos C<sub>12-18</sub>, de manera general no proporcionan un control satisfactorio de la espuma en los ADCCs instantáneos. Determinados compuestos de tensioactivo de polímeros de bloques designados como PLURONIC TM y TETRONIC TM por la BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, resultan apropiados en las ADCC de la invención.

- 30 Un LFNI particularmente preferido contiene de aproximadamente 40 % a aproximadamente 70 % de mezcla de polímero de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno que comprende de aproximadamente 75 % en peso de la mezcla, de un co-polímero de bloques inverso de polioxietileno y polioxipropileno que contiene de 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno; y de aproximadamente 25 % en peso de la mezcla de un copolímero de bloques 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.

- 35 LFNI apropiados para su uso en ADCCs son los que presentan puntos de enturbiamiento relativamente bajos y balance elevado hidrófilo-lipófilo (HLB). Típicamente, los puntos de enturbiamiento de disoluciones 1 % en agua se encuentran por debajo de aproximadamente 32 °C y preferentemente menos, por ejemplo 0 °C, para el control óptimo de la formación de espuma a lo largo de todo el intervalo de temperaturas de agua.

- 40 LFNIs que se pueden usar incluyen un polietoxilato de alcohol C<sub>18</sub>, que tiene un grado de etoxilación de aproximadamente 8, disponible comercialmente como SLF18 de Olin Corp. Y cualquier LFNI biodegradable que tiene las propiedades de punto de fusión discutidas anteriormente.

- 45 De manera opcional, las composiciones preferidas de la presente invención puede comprenden cantidades limitadas (hasta aproximadamente 2 %) de tensioactivos no iónicos que contienen nitrógeno, tales como alquildimetil aminoóxidos de glucosamidas grasas: cuando se encuentran presente, dichos tensioactivos normalmente requieren supresión de espuma por ejemplo, mediante supresores de espuma de silicona.

- 50 Co-tensioactivo aniónico- Preferentemente, las composiciones de limpieza para lavavajillas automáticos del presente documento se encuentran considerablemente libres de co-tensioactivos aniónicos. Se ha descubierto que determinados co-tensioactivos aniónicos, en particular ácidos carboxílicos grasos, pueden provocar películas no visibles sobre la vajilla. Además, los tensioactivos aniónicos dan lugar a una elevada formación de espuma. Sin pretender quedar avalado por teoría alguna, se piensa que dichos co-tensioactivos aniónicos pueden interaccionar con el activador de blanqueo sustituido cuaternario y reducir su rendimiento. Si se encuentra presente, el co-tensioactivo aniónico es típicamente de un tipo que presenta una buena solubilidad en presencia de calcio. Dicho co-tensioactivos aniónicos se ilustran más por medio de sulfobetaínas, (poli)sulfatos de alquilo (AES), (poli)carboxilatos de alquilo y sulfato de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> de cadena corta.

- 55 Supresores de Espuma de Éster de Fosfato y de Silicona – De manera opcional, los ADCCs de la invención pueden contener un supresor de espuma de éster de fosfato de alquilo, un supresor de espuma de silicona o sus combinaciones. En general, los niveles son de 0 % a aproximadamente 10 %, preferentemente, de

aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 5 %. Los niveles típicos tienden a ser bajos, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 3 %, cuando se usa un supresor de espuma de silicona. Las composiciones preferidas que no contienen fosfato omiten el componente de éster de fosfato por completo.

5 La tecnología de los supresores de espuma de silicona y otros agentes desespumantes útiles en el presente documento se encuentra extensamente documentada en "Defoaming, Theroy and Industrial Applications", Ed., P.R. Garrett, Marcel Dekker, N.Y., 1973, ISBN 0-8247-8770-6. Véase especialmente los capítulos titulados "Foam control in Detergent Products" (Ferch et al) and "Surfactant Antifoams" (Blease et al). Véanse también las patentes de EE.UU. 3.933.672 y 4.136.045. Supresores de espuma de silicona altamente preferidos son los compuestos de tipos conocidos para su uso en detergentes de lavandería tales como gránulos pesados, aunque también se pueden incorporar en las composiciones instantáneas tipos hasta ahora únicamente usados en los detergentes líquidos pesados. Por ejemplo, se pueden usar como la silicona polidimetilsiloxanos que tienen trimetilsililo o unidades de bloque terminal alternativas. Estos puede formar compuestos con sílice y/o con componentes tensioactivos que no contiene silicio, como se muestra por medio de supresores de espuma que comprenden 12 % de silicio/sílice, 18 % de alcohol estearílico y 70 % de almidón en forma granular. Una fuente comercial de compuestos activos de silicona es Dow Corning Corp.

Las cantidades de supresor de espuma dependen en cierto modo de la tendencia a la formación de espuma de la composición, por ejemplo, un ADCC para su uso a 2000 ppm que comprende óxido de octadecilmetilamina 2 % puede no requerir la presencia de ningún supresor de espuma. De hecho, es una ventaja de la presente invención escoger óxidos de amina de eficacia limpiadora que, de manera inherente, presentan menor tendencia a la formación de espuma que los óxidos de coco amida típicos. Por el contrario, las formulaciones en las que se combina óxido de amina con un co-tensioactivo aniónico de elevada formación de espuma, por ejemplo etoxi sulfato de alquilo, se benefician en gran medida de la presencia de un supresor de espuma.

También se ha afirmado que los ésteres de fosfato proporcionan cierta protección a las superficies de los objetos de plata con revestidos con plata; no obstante, las composiciones instantáneas pueden presentar un cuidado excelente de la plata sin la presencia del componente de éster de fosfato.

No obstante, si se desea el uso de un éster de fosfato, la patente de EE.UU. 3.314.891 describe compuestos apropiados. Los ésteres de fosfato de alquilo preferidos contienen de 16-20 átomos de carbono. Los ésteres de fosfato de alquilo altamente preferido son fosfato ácido de monoestearilo o fosfato ácido de monooleilo, o sus sales, en particular sales de metales alcalinos o sus mezclas.

30 Se ha encontrado preferible evitar el uso de jabones simples de precipitación de calcio como anti-jabonosos en las presentes composiciones ya que tienden a depositarse sobre la vajilla. De hecho, los ésteres de fosfato no se encuentran completamente libres de dichos problemas y las personas expertas generalmente escogen con el fin de minimizar el contenido de anti-jabonosos que se depositan de forma potencial en las composiciones instantáneas.

35 Se pueden incluir enzimas distintas de proteasas (incluyendo adjuntos de enzima) en las formulaciones del presente documento para una amplia variedad de fines limpiadores de sustrato, incluyendo la retirada de manchas de color o con base de triglicérido. Dichas enzimas incluyen, pero no se limitan a, amilasa(s), manasa(s), carboxihidrasa(s), lipas(s), celulasa(s), pectinasa(s) y peroxidasa(s), así como sus mezclas. Se pueden añadir otros tipos de enzimas de cualquier origen, tales como de origen animal, bacteriano, fúngico y de levadura, con el fin de mejorar la acción anti-formación de manchas, limpiadora, o de eliminación de suciedad.

40 Cuando se encuentran presentes, las lipasas comprenden de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,01 % de las composiciones instantáneas y de manera opcional se combinan con de aproximadamente 1 % a aproximadamente 5 % de un tensioactivo que presente propiedades de dispersión de jabón calizo, tal como un N-óxido de alquildimetilamina o una sulfobetaina. Lipasas apropiadas para su uso en el presente documento incluyen los de origen bacteriano, animal o fúngico, que incluyen los mutantes modificados químicamente o genéticamente. La lipasa bacteriana apropiada incluye la producida por Pseudomonas, tal como Pseudomonas Stutzer ATCC 19.154 como se describe en GB 1.372.034. Lipasas apropiadas incluyen las que proporcionan una reacción cruzada inmunológica positiva con el anticuerpo de la lipasa producida a partir del microorganismo Pseudomonas fluorescens IAM 1057. El documento JP 53-20487, abierto de 24 de febrero de 1978 describe esta lipasa y un método para su producción. Esta lipasa se encuentra disponible con el nombre comercial de Lipase P Amano, en lo sucesivo "Amano-P". Para divulgaciones adicionales de lipasa, véanse también los documentos de EE.UU. 4.707.291, EP-B 0218272, EP-A 339.681, EP-A 385.401 y PCT/DK 88/00177.

45 Cuando se incorporan las lipasas a las composiciones instantáneas, su estabilidad y eficacia, en determinados casos, pueden mejorarse combinándolas con pequeñas cantidades (por ejemplo, menos que 0,5 % de la composición) de materiales oleosos pero no hidrolizables.

55 Los enzimas de peroxidasa también resultan útiles en la presente invención. Se usan para el "blanqueo de la disolución", es decir, para evitar la transferencia de colorante o pigmentos retirados de los sustratos durante las operaciones de lavado a otros sustratos en la disolución de lavado. Las enzimas de peroxidasa son conocidas en la técnica, e incluyen, por ejemplo, peroxidasa de rábano, ligninasa y haloperoxidasa tal como cloro y bromo-

peroxidasa. Las composiciones detergentes que contienen peroxidasa se divulgan, por ejemplo, en WO 89/099813.

Los tipos de manasa que se pueden usar en la presente invención son los que se divulgan en el documento EP-A 1 007 617 en la sección "la enzima manasa" o cualquier otro tipo de proteína que comprende actividad de manasa.

5 Todas las enzimas mencionadas de forma individual se pueden incluir en cantidades de 0,0001 % en peso a 0,2 % en peso de acuerdo con la proteína activa proporcionada en un gramo de la ADCC.

10 Las composiciones que contienen enzimas, especialmente las composiciones líquidas, en el presente documento pueden comprender de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 10 %, preferentemente de 0,005 % a aproximadamente 8 %, del modo más preferido de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 6 %, en peso del sistema estabilizador de enzima. El sistema estabilizador de enzima puede ser cualquier sistema estabilizador que sea compatible con la enzima detergente. Dichos sistemas estabilizadores pueden comprender por ejemplo un ión de calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácido carboxílico de cadena corta, ácido borónico y sus mezclas.

15 El sistema estabilizador de las ADCCs del presente documento puede además comprender de 0 a aproximadamente 10 %, preferentemente de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 6 % en peso, de eliminadores de blanqueo de cloro, añadidos para evitar que las especies de blanqueo de cloro presentes en muchos suministros de agua ataquen e inactiven las enzimas, especialmente en condiciones alcalinas. Mientras que los niveles de cloro en el agua pueden ser pequeños, típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 1,75 ppm, la cantidad de cloro disponible en el volumen total de agua que entra en contacto con la enzima durante la acción lavavajillas es normalmente grande; por consiguiente, la estabilidad de la enzima en uso puede constituir un problema.

20 Los aniones eliminadores apropiados de cloro se conocen ampliamente y se encuentran fácilmente disponibles, y se ilustran por medio de sales que contienen cationes de amonio o sulfito, bisulfito, tiosulfito, yoduro, etc. De igual forma, también se pueden usar antioxidantes tales como carbamato, ascorbato etc., aminas orgánicas tales como ácido etilendiaminotetracético (EDTA) o sus sales de metal alcalino, monoetanolamina (MEA) y sus mezclas. También se pueden usar si se desea otros eliminadores convencionales tales como bisulfato, nitrato, cloruro, fuentes de agua oxigenada tales como perborato de sodio tetrahidratado, perborato de sodio monohidratado y percarbonato de sodio, así como fosfato, fosfato condensado, acetato, benzoato, citrato, formiato, lactato, malato, tartrato, salicilato, etc, y sus mezclas. En general, debido a que la función del eliminador de cloro puede estar desarrollada por varios ingredientes de forma separada listados bajo funciones mejor reconocidas (por ejemplo, otros componentes de la invención tales como perborato de sodio), no existe requisito de añadir un eliminador de cloro por separado a menos que un compuesto que lleva a cabo la función en el modo deseado se encuentre ausente de la realización de la invención que contiene la enzima; incluso en este caso, el eliminador se añade únicamente para resultados óptimos. Además, el formulador ejercerá el conocimiento químico normal a la hora de evitar el uso de cualquier eliminador que sea principalmente incompatible con otros ingredientes, si es que se usa. Por ejemplo, de manera general el químico de la formulación reconoce que, a menos que el agente reductor se encuentre protegido del agente oxidante en la composición de ADC en forma sólida, no se preparan de forma deseada combinaciones de agentes reductores tales como tiosulfato con oxidantes fuertes tales como percarbonato. En relación al uso de sales de amonio, dichas sales se pueden mezclar de forma sencilla con la composición de detergente, pero son susceptibles de absorber agua y/o de liberar amoníaco durante el almacenamiento. Por consiguiente, dichos materiales, si se encuentran presentes, se protegen de manera deseable en una partícula tal como la descrita en la patente de EE.UU. 4.652.392.

45 De manera opcional, las composiciones detergentes del presente documento pueden contener uno o más agentes de formación de quelato de hierro y/o manganeso. Dichos agentes de formación de quelatos se pueden escoger entre el grupo que consiste en amino carboxilatos, amino fosfonatos, agente de formación de quelatos aromáticos con sustitución polifuncional y sus mezclas en el presente documento, todos ellos como se definen a continuación. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que el beneficio de estos materiales se debe en parte a su excepcional capacidad para retirar iones de hierro y manganeso de las disoluciones de lavado por medio de la formación de quelatos solubles.

50 Amino carboxilatos útiles como agentes de formación de quelatos adicionales incluyen etilendiaminotetracetatos, N-hidroxietilendiaminotriacetatos, nitriloacetatos, etilendiamino tetrapropionatos, trietilentetra-aminohexacetatos, dietilendiamino-pentaacetatos y etanoldiglicinas, iminodisuccinato, poli(ácido aspártico), ácido metilglicindiacético, sales de metal alcalino, de amonio y con sustitución de amonio y sus mezclas.

55 Los amino fosfonatos también resultan apropiados para su uso como agentes de formación de quelatos en las composiciones de la invención cuando se permiten niveles bajos de fósforo total en las composiciones detergentes, e incluyen etilendiamino-tetraquis-(metilfosfonatos) como DEQUEST. Se prefiere que estos amino fosfonatos no contengan grupos alquilo o alqueno con más que aproximadamente 6 átomos de carbono.

Los agentes de formación de quelatos aromáticos con sustitución polifuncional también son útiles en las composiciones de la presente memoria. Véase la patente de EE.UU. 3.812.044. Compuestos preferidos de este tipo en forma ácido son dihidroxisulfobencenos tales como 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

Un agente de formación de quelato preferido biodegradable para su uso en el presente documento es disuccinato de etilendiamina ("EDDS"), especialmente el isómero [S,S] como se describe en la patente de EE.UU. 4.704.233.

Si se utilizan, de manera general estos agentes de formación de quelatos o agentes de fijación selectivos de metal de transición comprenden de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 10 %, más preferentemente de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 1 % en peso de las ADCCs de la invención.

De manera adicional, las composiciones preferidas de la invención pueden contener un polímero dispersante. Cuando se encuentra presente, el polímero dispersante de la ADCC instantánea se encuentra típicamente dentro del intervalo de 0 a aproximadamente 25 %, preferentemente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 20 %, más preferentemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 8 % en peso de la composición de ADCC. Los polímeros dispersantes son útiles para un rendimiento mejorado de formación de película en las presentes ADCCs, especialmente en las realizaciones de pH elevado, tal como en las que el pH de lavado supera aproximadamente 9,5. Los polímeros particularmente preferidos son los que inhiben la deposición de carbonato de calcio o de silicato de magnesio sobre la vajilla.

La patente de EE.UU. N°. 4.379.080 describe polímeros dispersantes apropiados por medio de polímeros de formación de película.

Preferentemente, los polímeros apropiados son sales de poli(ácidos carboxílicos) de amonio o con sustitución de amonio (por ejemplo, mono-, di- o trietanolamónio), de metal alcalino o al menos parcialmente neutralizadas. Las sales de metal alcalino, especialmente las sales de sodio son las más preferidas. Mientras que el peso molecular del polímero puede variar a lo largo de un intervalo amplio, preferentemente es de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 500.000, más preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 250.000 y del modo más preferido de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000.

Otros polímeros dispersantes apropiados incluyen los descritos en la patente de EE.UU. N°. 3.308.067. 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 de carboxilato tales como éter de metilo y vinilo, estireno, etileno, etc. resulta apropiada, con la condición de que los segmentos no constituyan más que aproximadamente 5 % en peso del polímero dispersante.

También se pueden usar copolímeros de acrilamida y de acrilato que tienen un peso molecular de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 100.000, preferentemente de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 20.000 y un contenido de acrilamida de menos que 50 %, preferentemente menos que aproximadamente 20 % en peso del polímero dispersante. De la manera más preferida, dicho polímero dispersante presenta un peso molecular de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 20.000 y un contenido de acrilamida de aproximadamente 0 % a aproximadamente 15 % en peso del polímero.

Polímeros dispersantes particularmente preferidos con copolímeros de poliacrilato modificados de bajo peso molecular. Dichos copolímeros contienen como unidades de monómero: a) de aproximadamente 90 % a aproximadamente 10 %, preferentemente de aproximadamente 80 % a aproximadamente 20 % en peso de ácido acrílico o de sus sales y b) de aproximadamente 10 % a aproximadamente 90 %, preferentemente de aproximadamente 20 % a aproximadamente 80 % en peso de un monómero acrílico sustituido o su sal y tiene una fórmula general:  $-(C(R^2)C(R^1)C(O)OR^3)-$  en la que aparentemente las valencias no cubiertas se encuentran ocupadas de hecho por hidrógeno y al menos uno de los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$  ó  $R^3$ ; preferentemente  $R^1$  o  $R^2$  es un grupo hidroxialquilo o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;  $R^1$  o  $R^2$  puede ser un hidrógeno y  $R^3$  puede ser hidrogeno o una sal de metal alcalino. De la manera más preferida, es un monómero acrílico sustituido en el que  $R^1$  es metilo,  $R^2$  es hidrógeno y  $R^3$  es sodio.

Preferentemente, el polímero dispersante de poliacrilato de bajo peso molecular presenta un peso molecular de menos que aproximadamente 15.000, preferentemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, del modo más preferido de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000. El copolímero de poliacrilato más preferido para su uso en el presente documento presenta un peso molecular de aproximadamente 3.500 y es la forma completamente neutralizada del polímero que comprende de aproximadamente 70 % en peso de ácido acrílico y aproximadamente 30 % en peso de ácido metacrílico.

Las patentes de EE.UU. Nos. 4.530.766 y 5.084.535 divulgan otros copolímeros apropiados de poliacrilato modificado que incluyen copolímeros de bajo peso molecular de ácido carboxílicos alifáticos insaturados.

Las formas aglomeradas de la presente invención pueden emplear disoluciones acuosas de dispersantes de polímero como aglutinantes líquidos para preparar el aglomerado (en particular cuando la composición consiste en una mezcla de citrato de sodio y carbonato de sodio). Se prefieren especialmente los poliacrilatos con un peso molecular medio de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000, y copolímeros de acrilato/maleato o acrilato/fumarato con un peso molecular medio de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 80.000 y una proporción de acrilato con respecto a segmentos de maleato o fumarato de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1:2. Ejemplos de tales copolímeros basados en una mezcla de monómeros de mono- y

dicarboxilato insaturados se divulgan en el documento EP-A 66 915.

Otros polímeros dispersantes útiles en el presente documento incluyen los polietilenglicoles y polipropilenglicoles que presentan un peso molecular de aproximadamente 950 a aproximadamente 30.000 que se pueden obtener a partir de Dow Chemical Company of Midland, Michigan. Dichos compuestos por ejemplo, que presentan un punto de fusión dentro del intervalo de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C, se pueden obtener con pesos moleculares de 1.450, 3.400, 4.500, 6.000, 7.400, 9.500 y 20.000. Dichos compuestos se forman por medio de polimerización de etilenglicol o propilenglicol con el número requerido de moles de óxido de etileno u óxido de propileno con el fin de proporcionar el peso molecular deseado y el punto de fusión del respectivo polietilenglicol y polipropilenglicol. El polietilenglicol, polipropilenglicol y los glicoles mixtos son denominados usando la fórmula:



en la que m, n y ó son números enteros que satisfacen el peso molecular y los requisitos de temperatura aportados anteriormente.

Otros polímeros dispersantes útiles en el presente documento incluyen ésteres de sulfato de celulosa tales como sulfato y acetato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de hidroxietilcelulosa, sulfato de metilcelulosa y sulfato de hidroxipropilcelulosa. El sulfato de celulosa de sodio es el polímero más preferido de este grupo.

Otros polímeros dispersantes apropiados son los polisacáridos carboxilados, en particular almidones, celulosas y alginatos, descritos en la patente de EE.UU. N.º. 3.723.322: los ésteres de dextrina de poli(ácidos carboxílicos) divulgados en la patente de EE.UU. N.º. 3.929.107; los ésteres de hidroxialquil almidón, ésteres de almidón, almidones oxidados, dextrinas e hidrolisatos de almidón descritos en la patente de EE.UU. N.º. 3.803.285: los almidones carboxilados descritos en la patente de EE.UU. N.º. 3.629.121 y los almidones de dextrina descritos en la patente de EE.UU. N.º. 4.141.841. Polímeros dispersantes derivados de celulosa preferidos son las carboximetil celulosas.

Otro grupo de dispersantes aceptables son los polímeros dispersantes orgánicos, tales como poliaspartato.

Las presentes composiciones además pueden contener uno o más inhibidores de corrosión comúnmente conocidos o adyuvantes anti-manchas. Dichos materiales son componentes preferidos de las composiciones para máquinas lavavajillas especialmente en los países europeos en los que el uso de plata de ley y plata con electrodeposición de níquel en vajilla domésticas resulta comparativamente común, o cuando la protección de aluminio constituye una preocupación y la composición presenta bajo contenido de silicato. Cuando se encuentran presentes, dichos materiales protectores se incorporan preferentemente en cantidades pequeñas, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 0,5 % de la ADCC. Inhibidores de corrosión apropiados incluyen aceite de parafina, típicamente y de forma predominante hidrocarburos alifáticos ramificados que presentan un número de átomos de carbono dentro de intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50; el aceite de parafina preferido se escoge entre especies  $\text{C}_{25-45}$  predominantemente ramificadas con una proporción de hidrocarburos cíclicos con respecto a no cíclicos de aproximadamente 32:68. Un aceite de parafina que satisface estas características es comercializado por Wintershall, Salzbergen, Alemania, con el nombre comercial de WINOG 70.

Otros compuestos inhibidores de corrosión incluyen benzotriazol y compuestos comparables; mercaptanos o tioles que incluyen tionaftol y tioantranol; y sales de ácido graso de aluminio finamente divididas, tales como triestearato de aluminio. El formulador reconocerá que, de manera general, dichos materiales se usan de manera juiciosa y en cantidades limitadas con el fin de evitar cualquier tendencia a producir manchas o películas sobre la cristalería o de comprometer la acción de blanqueado de las composiciones. Por este motivo, en particular, de manera preferente se evitan los anti-manchas de mercaptano que son bastante reactivos en cuanto a blanqueo y los ácidos grasos carboxílicos comunes que precipitan con calcio.

Dependiendo de si se requiere un mayor o menor grado de compacidad, también pueden estar presentes materiales de relleno en las ADCCs instantáneas. Estos incluyen sacarosa, ésteres de sacarosa, sulfato de sodio, sulfato de potasio, etc., en cantidades de hasta aproximadamente 70 %, preferentemente de 0 % hasta aproximadamente 40% de la ADCC. Un materiales de relleno preferido es sulfato de sodio, especialmente en calidades buenas que presentan los niveles más bajos de impurezas en forma de traza.

Preferentemente, el sulfato de sodio usado en el presente documento presenta la pureza suficiente para garantizar que no sea reactivo con el agente de blanqueo; también se puede tratar con niveles bajos de agentes de fijación, tales como fosfonatos o EDDS en forma de sal de magnesio. Nótese que las preferencias, en cuanto a pureza suficiente para evitar la descomposición del agente de blanqueo, aplica también a los ingredientes del componente para ajustar el pH, de manera específica incluyendo cualesquiera silicatos usados en el presente documento.

Aunque de manera opcional presentes en las composiciones instantáneas, la presente invención abarca realizaciones que se encuentran considerablemente libres de cloruro de sodio o de cloruro de potasio y el contenido total de cloro puede estar limitado cuando se usa QSBAs o QSPs por medio de la utilización de contra-aniones alternativos frente a cloro, tales como los que se ilustran por parte de metosulfato o borato.

Los materiales hidrotropos tales como benceno sulfonato de sodio, tolueno sulfonato de sodio, cumeno sulfonato de sodio etc., también pueden estar presentes en cantidades pequeñas.

La composición además puede comprender dispersantes de jabón calizo e incorporar tensioactivos como los que se describen en la solicitud de patente europea pendiente de publicación 03 022 032.1, expedida el 10 de octubre, 2003.

Los perfumes estables al blanqueo (estables al olor); y los colorantes estables al blanqueo tales como los descritos en la patente de EE.UU. 4.714.562 también se pueden añadir a las composiciones presentes en cantidades apropiadas. No se excluyen otros ingredientes de detergente comunes coherentes con la intención de la presente invención.

Debido a que la ADCC puede contener ingredientes sensibles al agua o ingredientes que pueden co-reaccionar cuando se ponen juntos en medio acuoso, resulta deseable mantener el contenido de humedad libre de ADCC en un nivel mínimo, por ejemplo 7 % o menos, preferentemente 4 % o menos de la ADCC; y proporcionar un envasado que sea considerablemente impermeable al agua y al dióxido de carbono. Se han descrito medidas de revestimiento con el fin de proteger los ingredientes unos de otros y del aire y la humedad. Las botellas de plástico, incluyendo el tipo rellenable o reciclable, así como cajas o cajas plegables de barrera de tipo convencional son otros medios útiles para garantizar la estabilidad de anaquel. Nótese que, cuando los ingredientes no son altamente compatibles, puede resultar deseable revestir al menos uno de dichos ingredientes con un tensioactivo no iónico de baja formación de espuma con fines de protección. Existen numerosos materiales cerosos que se pueden usar de forma sencilla para formar partículas revestidas apropiadas de cualesquiera otros componentes incompatibles; no obstante, el formulador prefiere los materiales que no presenten una marcada tendencia a depositarse o a formar películas sobre la vajilla incluyendo la estructura de plástico.

La presente invención también abarca un método para limpiar la suciedad del menaje de mesa que comprende poner en contacto dicho menaje de mesa con un medio acuoso que tiene un pH inicial de la disolución de lavado por encima de aproximadamente 8, más preferentemente de aproximadamente 9 a aproximadamente 12, del modo más preferido de aproximadamente 10 a aproximadamente 11, y que comprende al menos aproximadamente 500 ppm de composición de limpieza que comprende un polímero que contiene manganeso como se ha definido anteriormente.

Algunas composiciones para lavavajillas automáticos granulares libre de agente de blanqueo de cloro considerablemente preferidas de la invención son las siguientes:

Una composición para lavavajillas automático considerablemente libre de agente de blanqueo de cloro que comprende un sistema de blanqueo que comprende una fuente de agua oxigenada que se escoge entre perborato de sodio y percarbonato de sodio y un proteinato de manganeso.

Una composición para lavavajillas automático considerablemente libre de agente de blanqueo de cloro que comprende un sistema de blanqueo que comprende una fuente de agua oxigenada que se escoge entre perborato de sodio y percarbonato de sodio y un proteinato de manganeso, opcionalmente pero preferentemente suplementada con un activador de blanqueo que se escoge entre TAED y NOBS.

En una realización preferida de la invención la composición de limpieza para lavavajillas automático (ADCC) comprende un polímero que contiene manganeso en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, preferentemente en una cantidad de 0,05 a 4 % en peso, una cantidad particularmente preferida de 0,1 a 2 % en peso, basado en la cantidad total de la composición.

La ADCC de la presente invención se puede proporcionar en forma de polvo, granular o de pastilla. Si la ADCC se proporciona en forma de pastilla es preferible que el sistema de blanqueo y el polímero que contiene manganeso se encuentren separados, por ejemplo, que se encuentren contenidos en capas o zonas diferentes de la pastilla. Preferentemente, en el caso de ADCC granulada, los ingredientes del sistema de blanqueo y del polímero que contiene manganeso no se encuentran en contacto directo, en particular no se encuentran co-granulados. Se prefiere de forma particular que estos ingredientes estén contenidos en gránulos diferentes.

Otra ventaja del uso de proteinatos de manganeso en las composiciones de limpieza de acuerdo con la invención es que el manganeso (compuesto) está estabilizado por el resto de proteína y, por tanto, se puede usar en las composiciones de limpieza sin necesidad de ser modificado, por ejemplo, por medio de revestimiento con una capa protectora al agua, antes de su uso.

La mayor protección de la plata frente a la corrosión y las propiedades limpiadoras de la plata de las composiciones de limpiezas de la invención que contienen proteinatos de manganeso de baja valencia se pueden ver a partir de los siguientes ejemplos/ensayos.

#### **Figuras**

La Figura 1 muestra los resultados del ensayo del Ejemplo 1, ensayo 1 (protección de la plata)

5 La Figura 2 muestra los resultados del ensayo del Ejemplo 1, ensayo 2 (rendimiento limpiador). Las Figuras 2A y B muestran y comparan los parámetros gráficos de la composición de limpieza para lavavajillas que comprende benzotriazol de acuerdo con la técnica anterior y de la composición de limpieza para lavavajillas que comprende proteinato de manganeso de acuerdo con la presente invención que resultaron del ensayo de rendimiento ADCC de tipo Fresenius.

La Figura 3 muestra los resultados del ensayo del Ejemplo 1, ensayo 3 (rendimiento de blanqueo). Las figura 3.1-1 muestra los resultados de concentraciones bajas (0,3 % de  $MnSO_4 \times 1 \text{ ac.}$ , 0,6 % de proteinato de manganeso) de la aplicación y la figura 3.1-2 muestra las concentraciones elevadas (2,5 % de  $MnSO_4 \times 1 \text{ ac.}$ , 5 % de proteinato de manganeso).

10 **Ejemplo 1**

El proteinato de manganeso usado en los ensayos de los ejemplos presenta el siguiente análisis de producto: 6,4 % en peso de nitrógeno orgánico, 6,8 % en peso de nitrógeno total, 0,4 % en peso de nitrógeno amónico, 21 % en peso de carbono orgánico, 14 % en peso de manganeso, 0,2 % en peso de calcio, 3,5 % en peso de sodio, 4,4, % en peso de cloro y 25,4 % en peso de sulfato.

15 El perfil de aminoácido es (por cada 100 g de cantidad total de aminoácido): 9,0 g de alanina, 6,3 g de arginina, 5,6 g de ácido aspártico, 0,3 g de cisteína, 10,4 g de ácido glutámico, 25,0 g de glicina, 8,2 g de hidroxiprolina, 1,2 g de histidina, 1,5 g de isoleucina, 3,5 g de leucina, 4,4 g de lisina, 0,8 g de metionina, 2,3 g de fenilalanina, 13,7 g de prolina, 1,7 g de serina, 1,0 g de treonina, 0,3 g de triptófano, 1,3 g de tirosina y 2,6 g de valina.

**Ensayo 1: protección de plata**

20 Con el fin de comparar los comportamientos en cuanto a protección de plata de las composiciones de limpieza de acuerdo con la técnica anterior y la presente invención, se lavaron cucharas de plata diez veces en una máquina lavavajillas con composiciones de limpieza (A), (B) y (C). La composición de limpieza para lavavajillas (A) es una composición sin "protección de plata", (B) es la misma composición de limpieza para lavavajillas que (A) con una cantidad adicional de 0,2 % de benzotriazol y (C) es la misma composición de limpieza para lavavajillas que (A) con una cantidad adicional de 0,2 % de proteinato de manganeso de acuerdo con la invención.

Composición de limpieza para lavavajillas automático (A) usada en el ensayo 1:

Tripolifosfato de sodio	65 %
Percarbonato de sodio	16 %
Carbonato de sodio	6 %
TAED	3 %
Disilicato de sodio	2 %
Policarboxilato	2 %
Proteasa	2 %
Polietilenglicol	2 %
Tensioactivo no iónico	1 %
Amilasa	1 %

30 Se escogió un programa normal de limpieza en la máquina lavavajillas (Miele turbotermic plus, programa "universal", o Bosch SKT5002, programa "normal"; 55 °C, dureza del agua 21°GH). Cada vez se añadieron 15 g de mezcla de suciedad estándar (2,5 % de salsa de tomate, 2,5 % de mostaza, 2,4 % de polvo turbio, 0,5 % de almidón de patata, 0,1 % de ácido benzoico, 6 % de yema de huevo, 5 % de leche, 10 % de margarina y 71 % de agua) al ciclo de limpieza. Se juzgó la decoloración de las cucharas visualmente en una escala usada por el Institut Fresenius.

5 = sin decoloración (como una cuchara nueva); 4 = pequeña decoloración; 3 = ligera decoloración; 2 = decoloración intensa; 1 = decoloración muy intensa.

35 La Figura 1 muestra los resultados de los ensayos. La composición de limpieza (A) exhibe una puntuación de decoloración de 2, la composición de limpieza (B) exhibe una puntuación de decoloración de 3 y la composición de limpieza (C) de acuerdo con la presente invención, exhibe una puntuación de decoloración de 5.

**Ensayo 2: rendimiento de limpieza**

## ES 2 371 256 T3

Se prepararon las siguientes composiciones de suciedad y se usaron según se describe.

### Suciedad de almidón de maíz

- 5 Pesar 18 gramos de almidón de maíz en 300 ml de aguas desmineralizada. Dejar cocer durante 30 minutos con agitación constante. Una vez que la suspensión se haya enfriado a 50 °C, colocar 1,5 gramos en un plato de porcelana y esparcir de forma homogénea. Dejar el plato secar en condiciones ambientales durante 1 hora y posteriormente 4 horas a 80 °C. Es preciso pesar el plato antes y después del ensayo de limpieza, pudiéndose expresar en porcentaje la cantidad de almidón de maíz que se puede lavar.

### Suciedad de té negro

- 10 Cocer 1 litro de agua de 16 °GH (preparada artificialmente) y añadir 12 gramos de té negro. Dejar este extracto durante 5 minutos. Poner 60 ml de este té en una taza y 10 ml sobre un plato y dejar secar durante 1 a 80 °C. A continuación, vaciar las tazas y dejar secar las tazas y los platos durante otras 2 horas a 80 °C. Es preciso enfriar las tazas y los platos antes de que puedan ser usados en el ensayo de limpieza.

Se juzga visualmente el resultado de la limpieza en el que "1" es ausencia de limpieza y "10" es limpieza completa.

### Suciedad de leche

- 15 Añadir 100 ml de lecho a un vaso de precipitado de vidrio de 250 ml (modelo alto). Colocar 6 vasos de precipitado llenos en un microondas durante 10 minutos a 500 vatios. Es preciso enfriar los vasos de precipitado antes de que se puedan usar en el ensayo de limpieza.

Se juzga visualmente el resultado de la limpieza en el que "1" es ausencia de limpieza y "10" es limpieza completa.

### Suciedad de harina de avena

- 20 Añadir 25 gramos de harina de avena a una mezcla de 375 ml de agua y 125 ml de lecho y cocer con agitación constante durante 10 minutos. Colocar 3,0 g de papilla de avena sobre un plato de porcelana y esparcir de forma homogénea. Introducir cucharas en la papilla de avena. Dejar secar los platos y las cucharas durante 2 horas a 80 °C. Es preciso enfriar los platos y las cucharas antes de que se puedan usar en el ensayo de limpieza. Se juzga visualmente el resultado de la limpieza en el que "1" es ausencia de limpieza y "10" es limpieza completa.

- 25 Suciedad de carne picada

Mezclar 150 gramos de carne picada, 50 gramos de huevo y 40 gramos de agua corriente con un dispositivo de mezcla manual eléctrico para obtener una mezcla suave. Esparcir de forma homogénea 3,0 gramos de esta mezcla de carne picada sobre un plato de porcelana y dejar secar durante 2 horas a 120 °C. Es preciso enfriar los platos antes de que se puedan usar en el ensayo de limpieza.

- 30 Se juzga visualmente el resultado de la limpieza en el que "1" es ausencia de limpieza y "10" es limpieza completa.

### Suciedad de yema de huevo

- 35 Colocar 2 gramos de yema de huevo sobre un plato de acero inoxidable y esparcir de forma homogénea. Dejar secar el plato de acero inoxidable en condiciones ambientales durante 4 a 24 horas. Introducir el plato seco durante 60 segundos en agua hirviendo. Secar el plato durante 30 minutos a 100 °C. Es preciso dejar enfriar los platos sucios antes de que se puedan usar en el ensayo de limpieza.

Es preciso pesar el plato antes y después del ensayo de limpieza, pudiéndose expresar en porcentaje la cantidad de yema de huevo que se lava.

- 40 Introducir tenedores en la yema de huevo y dejar secar durante 2 horas a 80 °C. Es preciso enfriar los tenedores antes de que se puedan usar en el ensayo de limpieza. Se juzga visualmente el resultado de la limpieza en el que "1" es ausencia de limpieza y "10" es limpieza completa.

### Suciedad de huevo/leche

- 45 Mezclar 160 gramos de huevo y 50 gramos de leche. Colocar 2 gramos de mezcla de huevo/leche sobre un plato de acero inoxidable y esparcir de forma homogénea. Dejar secar el plato de acero inoxidable en condiciones ambientales durante 4 a 24 horas. Introducir el plato seco durante 60 segundos en agua hirviendo. Secar el plato durante 30 minutos a 100 °C. Es preciso dejar enfriar los platos sucios antes de que se puedan usar en el ensayo de limpieza.

Es preciso pesar el plato antes y después del ensayo de limpieza, pudiéndose expresar en porcentaje la cantidad de suciedad de huevo/leche lavada.

Estos platos sucios se lavan todo juntos en un lavavajillas automático en las condiciones expuestas a continuación.

	Lavavajillas:	Miele turbothermic plus
	Dureza del agua:	21 °GH
	Programa: Universell	55 °C
	Dosificación:	20 gramos de composición (B) ó (C)
5	Mezcla de suciedad:	50 gramos

10 Las Figuras 2A y B muestran y comparan los parámetros gráficos de una composición de limpieza para lavavajillas que comprende benzotriazol de acuerdo con la técnica anterior y una composición de limpieza para lavavajillas que comprende proteinato de manganeso de acuerdo con la invención que resultó de un ensayo de comportamiento de tipo Fresenius.

Como puede verse a partir de los resultados, la eliminación de la suciedad con la composición de limpieza para lavavajillas de acuerdo con la presente invención en comparación con la composición para lavavajillas que contiene benzotriazol (de acuerdo con el estado del arte que confiere un elevado rendimiento de limpieza) es comparable a nivel elevado.

15 **Ensayo 3: efecto del rendimiento de blanqueo**

Para determinar el efecto del proteinato de manganeso y de MnSO<sub>4</sub> x 1 ac sobre la disminución de oxígeno activo se preparó una disolución 1 % con el detergente (A) en agua de 60 °C. Se midió el oxígeno activo de la disolución varias veces durante aproximadamente una hora después de preparar la disolución.

20 El experimento también se llevó a cabo con MnSO<sub>4</sub> 0,3 % y 2,5 % x 1 ac. Y con proteinato de manganeso 0,6 % y 5 % añadido al detergente (A). El proteinato de manganeso contiene aproximadamente MnSO<sub>4</sub> 50 % · 1 ac.

25 Los resultados de las concentraciones bajas (MnSO<sub>4</sub> 0,3 % x 1 ac. de proteinato de manganeso) de la aplicación se muestran en la figura 3.1-1 y las concentraciones elevadas (MnSO<sub>4</sub> 2,5 % x 1 ac. de proteinato de manganeso) de la aplicación se muestran en la figura 3.1-2. Estos resultados indican que la disminución del oxígeno activo se reduce cuando se usa proteinato de manganeso de MnSO<sub>4</sub> x 1 ac., ya que el manganeso "protegido " por el polímero es menos reactivo con el oxígeno, de este modo se mantiene una mayor concentración de oxígeno en el ciclo de limpieza.

**Ejemplo 2**

Otros ejemplos para las composiciones de limpieza para lavavajillas automático de acuerdo con la presente invención (todo en partes en peso)

Ingredientes composición	1	2	3	4
Tripolifosfato de sodio	35,00	45,00	18,00	59,00
Carbonato de sodio	25,00	20,00	10,00	-
Dicarbonato de sodio	-	-	10,00	-
Silicato	4,00	10,00	5,00	-
Citrato	-	5,00	10,00	-
Percarbonato de sodio o perborato	15,00	8,00	20,00	20,00
TAED	4,00	5,00	2,00	2,00
Dispersante de jabón calizo (1)	5	0,2	-	2
Tensioactivo de transporte (2)	2,00	1,00	5,00	2,00
Tensioactivo no iónico	-	-	-	2
Fosfonato	1,00	0,50	2,00	-
Policarboxilato sulfonado (3)	1	8	2	4
Copolímero acrilato-malato	1,00	-	4,00	3,00
Enzima	2,00	1,00	3,00	2,00
Polietilenglicol 1.500-10.000	2,00	3,00	1,00	2,00
Proteinato de manganeso	0,50	0,50	1,00	1,00
Perfume	0,50	0,05	2,00	1,00
Sprengmittel	3,50	-	7,00	-

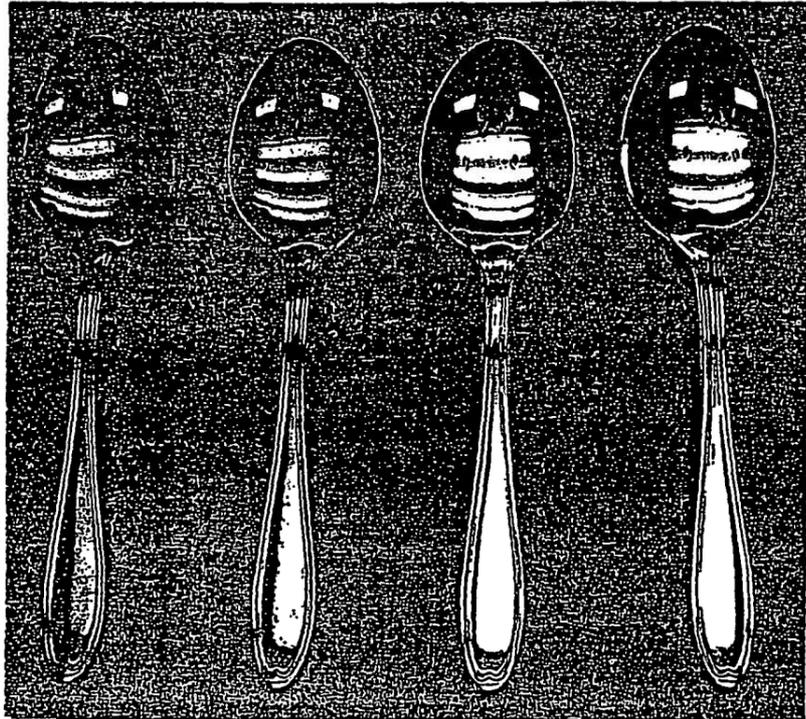
(1) AMA 100 (Lakeland) (un dipropionato)  
 (2) Lutensol AT 25 (BASF) (tensioactivo no iónico C16/18 EO)  
 (3) Acusol 567D (Rohm & Haas)

**REIVINDICACIONES**

1. El uso de proteinato de manganeso en un proceso de limpieza
2. El uso de proteinato de manganeso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el proceso de limpieza es una máquina lavavajillas.
- 5 3. El uso de proteinato de manganeso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 para la protección de plata.
4. Una composición de limpieza para máquina lavavajillas que comprende proteinato de manganeso y que se encuentra en forma de pastilla o de granulado.
5. La composición de limpieza para la máquina lavavajillas de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la composición de limpieza para máquina lavavajillas en forma de pastilla contiene de manera adicional un agente de blanqueo en el que el proteinato de manganeso y el agente de blanqueo se proporcionan en capas separadas de la pastilla.
- 10 6. La composición de limpieza para la máquina lavavajillas de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la composición de limpieza para máquina lavavajillas en forma granular contiene de manera adicional un agente de blanqueo en el que el proteinato de manganeso y el agente de blanqueo no tienen contacto directo.

15

Figura 1



Detergente	A	B	C	Cuchara nueva
Puntuación de decoloración	2	3	5	

Figura 2 A

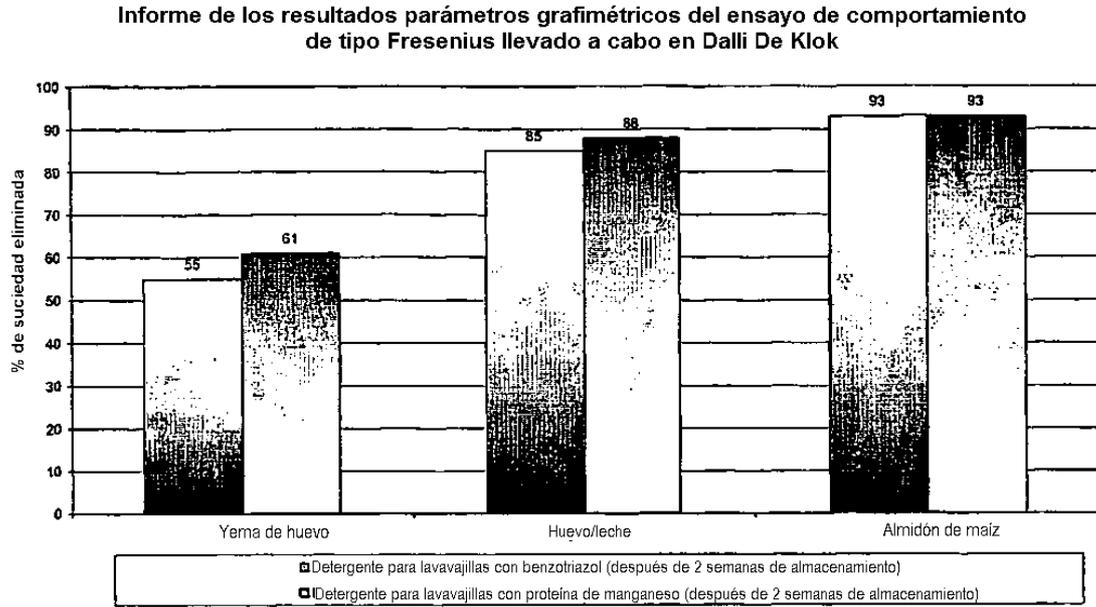
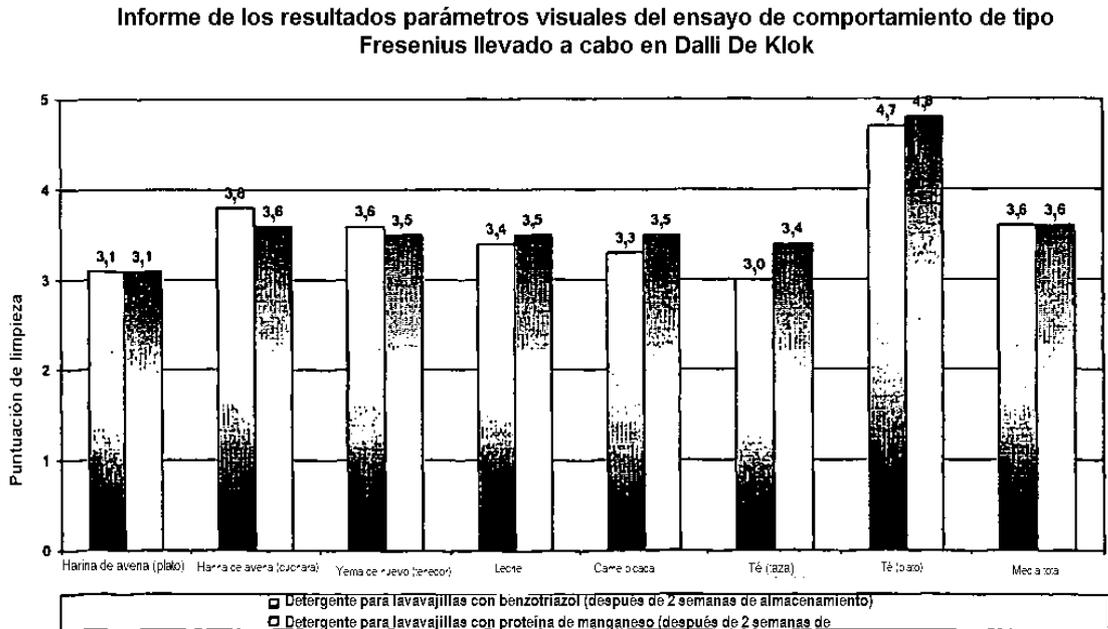


Figura 2 B



Disminución del contenido de oxígeno activo en una disolución detergente de 1 % en agua  
El detergente contiene varias cantidades de compuestos de manganeso

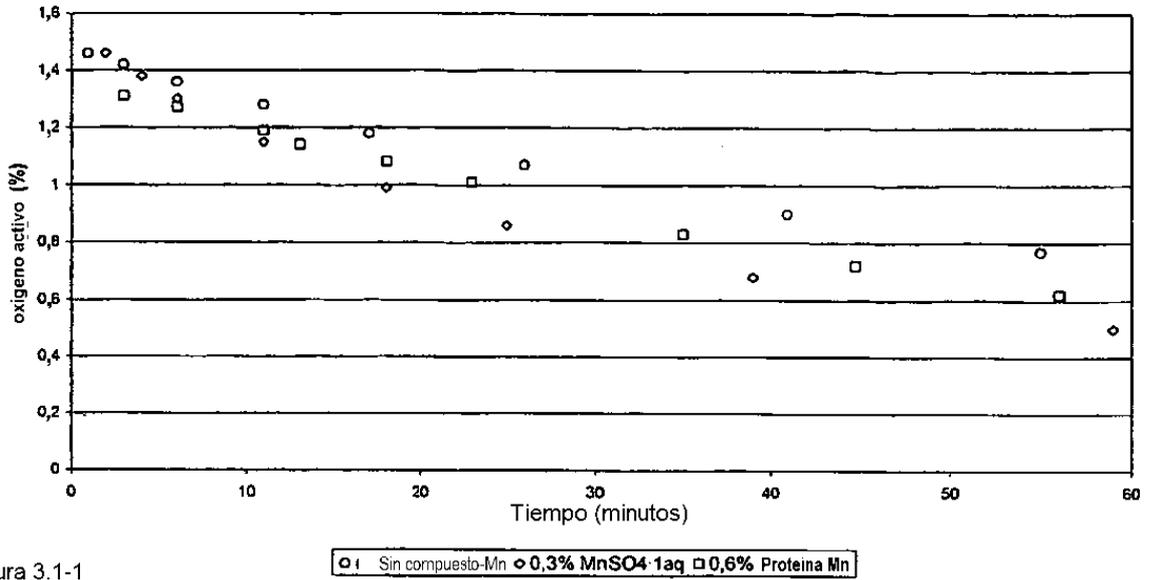


Figura 3.1-1

Figura 3.1-2

Disminución del contenido de oxígeno activo en una disolución detergente de 1 % en agua  
El detergente contiene varias cantidades de compuestos de manganeso

