

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 224**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/04** (2006.01)  
**C11D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02746388 .4**  
96 Fecha de presentación: **13.05.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1392812**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2004**

54 Título: **PRODUCTO DE LIMPIEZA.**

30 Prioridad:  
**14.05.2001 GB 0111618**  
**09.04.2002 GB 0208097**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.02.2012**

73 Titular/es:  
**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**  
**ONE PROCTER & GAMBLE PLAZA**  
**CINCINNATI, OHIO 45202, US**

72 Inventor/es:  
**SPEED, Lynda, Anne y**  
**WARD, Glenn, Steven**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 375 224 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**

Producto de limpieza

**CAMPO TÉCNICO**

5 La presente invención pertenece al campo del lavado automático, en particular se refiere a productos de lavado en forma de dosis unitaria que comprende una pluralidad de zonas adaptadas para liberar composiciones diferentes en ciclos distintos del proceso de lavado. Los productos proporcionan unas excelentes ventajas de lavado y acabado.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

10 Dos de los problemas no resueltos en el campo de los lavavajillas son los relacionados con la limpieza de residuos de comida duros y evitar la formación de películas y manchas sobre los artículos lavados, especialmente de los artículos de vidrio y plástico. Se cree que la formación de películas y manchas se produce, entre otras razones, debido a la formación de sales insolubles resultantes de la combinación entre los iones generados por el detergente para lavado de vajillas y los iones presentes en el agua de lavado de la vajilla. La suciedad de los alimentos también juega un papel significativo en la formación de películas y manchas. Tradicionalmente, este problema se ha mejorado utilizando sal para ablandar el agua (para reducir la concentración de cationes, especialmente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) y utilizando secuestrante que contiene coadyuvante del aclarado, dispersante y tensioactivo que en cierta medida ayudan a controlar la dureza de los iones presentes en el agua y a reducir la tensión superficial de la solución de lavado de vajillas, evitando así la formación de gotículas de líquido y permitiendo un secado uniforme de los utensilios lavados, reduciendo los problemas de formación de películas y manchas.

20 Sin embargo, algunos consumidores no utilizan sales ni coadyuvantes de aclarado o bien el agua es demasiado dura y las sales y coadyuvantes de aclarado no son suficientes para superar los problemas de formación de películas y manchas. Más aun, el problema de la suciedad de la comida y la eliminación de los residuos de comida duros sigue siendo un problema significativo.

25 De forma típica, el proceso de lavado en lavavajillas implica las etapas de dosificar detergente en el dispensador al comienzo de cada lavado y llenar los depósitos de sal y coadyuvante de aclarado a los intervalos necesarios. Algunos usuarios pueden tener dificultades para realizar todas estas etapas y prefieren un proceso sencillo que implique el uso de un único producto que realice todas las funciones necesarias para el proceso de lavado en lavavajillas. Se ha observado que las dosis unitarias de detergente para lavado de vajillas son más atractivas y adecuadas para algunos consumidores y además evitan al consumidor tener que medir el producto proporcionando así una dosificación más precisa y evitando una sobredosificación poco rentable o una dosificación insuficiente. Por esta razón, los productos detergentes para lavavajillas en forma de pastilla se han hecho muy populares. Los productos detergentes en forma de bolsa son también conocidos en la técnica.

35 Las composiciones coadyuvantes del aclarado necesitan almacenarse en el depósito de aclarado en el interior del lavavajillas, normalmente durante varios ciclos de lavado y por tanto estando sometidas a cambios de temperatura asociados al proceso de lavado en lavavajillas. De esta forma, las composiciones coadyuvantes del aclarado necesitan ser muy estables para soportar estos cambios de temperatura sin que se vean afectadas su forma física y/o su estructura química. Esto requiere normalmente el uso de composiciones muy diluidas, lo que limita incluso más la cantidad de sustancias activas que se pueden administrar durante el ciclo de aclarado.

40 Se han realizado algunos intentos de proporcionar la administración controlada de un coadyuvante de aclarado. Por ejemplo, WO-A-00/6684 y WO-A-00/6688 describen una pastilla multifase que comprende una partícula que comprende un núcleo y un recubrimiento. Las sustancias presentes en el núcleo son sustancias activas durante el ciclo de aclarado y el recubrimiento comprende al menos un compuesto cuya solubilidad aumenta con la disminución de la concentración de un ion específico en el medio circundante. En WO-A-99/27067 se describe una pastilla multifase con una parte comprimida y una parte no comprimida en donde la parte no comprimida no se disuelve hasta el ciclo de aclarado. En EP-A-851.024 se describe un comprimido multicapa, que tiene una primera capa para administrar durante el lavado principal y una segunda capa que comprende una sustancia que tiene un punto de fusión entre 55 °C y 70 °C y que sustancialmente se administra durante el ciclo de aclarado. Sin embargo, las pastillas descritas en WO '84, WO '88, WO '67 y EP '24 solo administran las sustancias activas en uno de los ciclos de aclarado y no son capaces de administrar composiciones diferentes en ciclos de aclarado diferentes.

50 En US-A-5.453.216 se describe la administración de sustancias activas en el ciclo de aclarado mediante partículas recubiertas. Las partículas, que se han introducido durante los ciclos de prelavado y ciclo de lavado principal comprenden un núcleo que comprende un aditivo reforzante de la detergencia en forma de sal inorgánica y un recubrimiento cerúleo que tiene un punto de fusión superior a 65 °C. Se indica que las partículas tienen un diámetro de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,5 mm. De esta forma, parece probable que una importante proporción de las partículas se van a eliminar con la solución de lavado principal al final del ciclo de lavado principal.

55

En WO 01/96514 se refiere a una composición de lavado de vajillas mecánico que comprende un polímero anti-incrustación y un vehículo que libera al menos una cantidad eficaz del polímero en un aclarado penúltimo y/o final de un ciclo de lavado de vajillas.

Algunos ingredientes detergentes utilizados en las composiciones detergentes de lavado de vajillas son líquidos. Puede resultar difícil o caro incluir estos ingredientes líquidos en una composición detergente sólida. Por lo tanto, determinados ingredientes se transportan preferiblemente y se suministran a los fabricantes de detergentes en forma líquida, requiriéndose etapas de procesamiento adicionales y a veces costosas para poder incluirlos en una composición detergente sólida. Un ejemplo de estos ingredientes detergentes son los tensioactivos, especialmente los tensioactivos no iónicos que de forma típica son líquidos a temperatura ambiente o de forma típica se transportan y suministran en forma líquida a los fabricantes de detergentes. Otro ejemplo son los disolventes orgánicos. Sería ventajoso disponer de una composición detergente que permitiera a los diferentes ingredientes estar en su estado natural, es decir, líquido o sólido.

La mayoría de los lavavajillas automáticos tienen programas de lavado que duran al menos una hora pero en los que solo una proporción relativamente pequeña del programa de lavado completo está dedicado a la limpieza con sustancias activas desersivas limpiadoras (es decir, el ciclo de lavado principal, que dura aproximadamente 20 min, y posiblemente el prelavado), y solo una parte relativamente pequeña del ciclo de aclarado final (según el diseño del lavavajillas) está dedicado al acabado con sustancias químicas. Estos tiempos no parecen ser suficientes para conseguir una retirada satisfactoria de los restos de comida dura y evitar la formación de películas y manchas, sin embargo, los programas de administración son parámetros fijos determinados por los fabricantes del lavavajillas y el usuario no puede controlarlos.

A la vista de lo anterior, sigue existiendo necesidad de mejorar la limpieza de comida dura a la vez que se reduce la formación de películas y de manchas, especialmente en aquellos casos en los que los usuarios desean evitar o limitar el uso de sales y/o coadyuvante de aclarado y en el caso de lavado de vajillas en condiciones de agua dura.

## SUMARIO DE LA INVENCION

Una operación de lavavajillas comprende de forma típica tres o más ciclos: un ciclo de prelavado, un ciclo de lavado principal y uno o más ciclos de aclarado. En Europa, el ciclo de prelavado, cuando se utiliza, es de forma típica un ciclo en agua fría que dura aproximadamente 6 ó 7 min. Durante el ciclo de lavado principal, el agua llega fría y se calienta hasta aproximadamente 55 °C ó 65 °C, el ciclo dura aproximadamente 20 min. El aclarado comprende habitualmente dos o más ciclos independientes que siguen al lavado principal, siendo el primero frío con una duración de entre aproximadamente 2 y 5 min., el final empieza frío con un calentamiento posterior hasta aproximadamente 65 °C ó 70 °C y que dura aproximadamente 20 min. El lavavajillas se llena con agua fría al inicio de cada ciclo y se vacía al final de cada ciclo a través de un filtro. Un lavavajillas típico está diseñado para la administración de aproximadamente 20 gramos a aproximadamente 40 gramos de detergente desde el dispensador durante el lavado principal y de aproximadamente 2 ml a aproximadamente 6 ml de coadyuvante de aclarado en o hacia el final del ciclo de aclarado final. En EE. UU. el propio prelavado puede ir seguido de un ciclo de aclarado independiente antes del lavado principal. A efectos de esta invención, el término aclarado se restringe a los ciclos de aclarado posteriores al lavado principal.

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un producto para lavavajillas en dosis unitaria según se define en la reivindicación 1, que comprende al menos tres zonas diferenciadas incluyendo una zona de limpieza primaria, una zona de limpieza secundaria, y una zona de acabado, y en el que durante su uso en un lavavajillas que tiene un ciclo de lavado principal y una pluralidad de ciclos de aclarado posteriores al lavado principal, la zona de limpieza primaria libera una composición limpiadora primaria durante el lavado principal, la zona de limpieza secundaria libera una composición limpiadora secundaria durante un aclarado pre-final, preferiblemente el primer aclarado, y la zona de acabado libera una composición de acabado en el aclarado final.

El producto de la invención permite una formulación flexible, permitiendo por ejemplo la separación de ingredientes incompatibles entre sí tanto durante el almacenamiento o en la solución de lavado y la separación de ingredientes en formas físicas diferentes, también permite una liberación controlada secuencial, es decir, permite la liberación de productos diferentes en ciclos de lavado diferentes, proporcionando una optimización del proceso de lavado. La adición de una composición limpiadora secundaria permite la administración de ingredientes que tienen un mecanismo de limpieza distinto de la composición limpiadora primaria, proporcionando una limpieza extra al eliminar cualquier residuo restante tras el lavado principal. El producto de la invención también permite una optimización del proceso de acabado, incluso sin el uso de una sal o coadyuvante de aclarado, en primer lugar debido a que los artículos limpios presentan menos manchas que cuando se lavan con un solo detergente durante el lavado principal y en segundo lugar porque el producto de la invención puede administrar más componentes químicos durante un plazo más largo durante los ciclos de lavado principal y de aclarado. Adicionalmente, el producto de la invención proporciona cuidado y protección para la loza/vajilla, cubertería y cristalería.

Por composiciones limpiadoras primaria y secundaria, se entiende en la presente memoria composiciones que comprenden ingredientes y/o sustancias auxiliares para la limpieza automática. Las composiciones limpiadoras

primaria y secundaria pueden ser similares, pero preferiblemente se trata de composiciones que tienen un efecto limpiador complementario (p. ej., la primera composición limpiadora comprende enzimas de detergencia y la segunda composición limpiadora comprende un agente blanqueante clorado).

5 En una realización preferida, la zona de limpieza primaria es una zona de limpieza con una elevada alcalinidad, la zona de limpieza secundaria es una zona de limpieza con una baja alcalinidad y la zona de acabado es una zona de acabado neutra o ácida, preferiblemente la composición limpiadora primaria proporciona una solución de lavado con un pH de aproximadamente 10 o superior, la composición limpiadora secundaria proporciona una solución de lavado con un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 9,5 y la composición de acabado proporciona una solución de lavado con un pH de aproximadamente 5 o inferior. Esta combinación de limpieza en diferentes condiciones de alcalinidad seguida por un aclarado ácido proporciona excelentes resultados de limpieza y acabado.

10 En una realización preferida, la composición limpiadora primaria tiene una reserva de alcalinidad en el intervalo de de aproximadamente 10 g a aproximadamente 20 g de NaOH/100 g de producto. "Reserva de alcalinidad", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la capacidad de una composición de mantener un pH alcalino en presencia de ácido. Esto está relacionado con la capacidad de una composición de tener suficiente álcali de reserva para mantener el pH cualquiera que sea el ácido añadido. De manera más específica, se define como los gramos de NaOH por 100 g de producto, con pH superior a 9,5, en un producto. La reserva de alcalinidad de una solución se determina de la siguiente manera:

20 Se calibra un autovalorador DL77 de Mettler con un electrodo de pH de vidrio DG115-SC de Mettler utilizando tampones con pH 4, 7 y 10 (o tampones que abarquen el intervalo de pH esperado). Se prepara una solución al 1% en agua destilada de la composición que se va a analizar. Se anota el peso de la muestra. Se mide el pH de la solución al 1% y se valora volumétricamente la solución hasta pH 9,5 utilizando una solución de HCl 0,25 N. La reserva de alcalinidad (RA) se calcula de la siguiente manera:

25  $RA = \%NaOH \times \text{Densidad específica}$

$\%NaOH = \text{ml HCl} \times \text{Normalidad del HCl} \times 40 \times 100 / \text{Peso de la alícuota de muestra valorada (g)} \times 1000$

30 Preferiblemente, la composición limpiadora primaria comprende aditivos reforzantes de la detergencia de carbonato y fosfato en una relación de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 5:1, preferiblemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 3:1, tal como composiciones que sean óptimas para el coste y el rendimiento. El aditivo reforzante de la detergencia de carbonato para su uso en la presente invención se puede seleccionar de carbonatos, sesquicarbonatos, percarbonatos de metales alcalinos, y mezclas de los mismos, especialmente carbonato sódico. Preferiblemente, la composición limpiadora primaria comprende también silicatos de metales alcalinos para proporcionar protección contra la corrosión de los metales y contra el ataque de la vajilla, incluyendo la porcelana y el material de vidrio, o para proteger la maquinaria. Las composiciones están preferiblemente exentas de metasilicatos.

35 El producto de la invención permite la separación de ingredientes incompatibles entre sí tanto durante el almacenamiento y/como en el uso, tal como por ejemplo enzimas y agentes blanqueantes clorados. Por tanto, en una realización preferida, la composición limpiadora primaria comprende una enzima de detergencia. En otra realización preferida, la composición limpiadora secundaria comprende un agente blanqueante, preferiblemente un agente blanqueante clorado y opcionalmente un aditivo reforzante de la detergencia, preferiblemente un aditivo reforzante de la detergencia de fosfato. En una aplicación para lavado de vajillas, el aditivo reforzante de la detergencia estimula la degradación de la suciedad de comida dura, como por ejemplo, lasaña y huevo. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que esta suciedad contiene cantidades significativas de calcio y por tanto se puede degradar mediante aditivos reforzantes de la detergencia. El agente blanqueante clorado elimina las manchas residuales tales como té y café, quita las manchas de proteínas y promueve el brillo.

40 En otra realización preferida, la composición limpiadora primaria comprende una enzima de detergencia y, al mismo tiempo, la composición limpiadora secundaria comprende un agente blanqueante. Esto no solo proporciona ventajas de limpieza únicas, sino que también permite la reducción en los niveles de enzimas en comparación con los utilizados en los detergentes tradicionales sin pérdida de rendimiento. Se prefiere que la composición limpiadora primaria comprenda un blanqueador liberador de oxígeno. El blanqueador liberador de oxígeno que forma parte de la composición limpiadora primaria, y que por tanto se administra durante el lavado principal y el agente blanqueante clorado que forma parte de la composición limpiadora secundaria y que por tanto se administra durante el aclarado pre-final, preferiblemente el primer aclarado, se complementan sinérgicamente entre sí potenciando la capacidad de blanqueo global del producto, incluso sin utilizar un catalizador del blanqueador. Las ventajas pueden apreciarse, por ejemplo, en la eliminación de manchas de té

negro. El blanqueador liberador de oxígeno del lavado principal retira la mayor parte de la mancha y el agente blanqueante clorado del primer aclarado ataca la mancha residual. Esta eliminación de manchas puede ser más eficaz que el utilizar una cantidad superior del agente blanqueante.

El papel principal de la composición de acabado es proporcionar a los artículos limpios un buen tacto, estética y aspectos definitivos, por ejemplo, en el caso de loza/vajilla, cubertería y cristalería, prácticamente exentas de formación de películas y manchas y con un buen lustre y brillo. Esto se puede conseguir, por ejemplo, eliminando los depósitos de sales alcalinas formados durante el lavado principal y estimulando el descolgamiento y el secado uniforme de los artículos. En una realización preferida, la composición de acabado incluye una fuente de acidez seleccionada de ácidos aminofosfónicos y ácidos aminopolifosfónicos orgánicos, ácidos fosfónicos y ácidos polifosfónicos orgánicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos polisulfónicos y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la fuente de acidez es un ácido policarboxílico, especialmente ácido cítrico. Preferiblemente, la composición de acabado también comprende un eliminador de cloro para proporcionar cuidado y protección a la loza/vajilla, cubertería y cristalería, especialmente a los artículos metálicos y en particular a los artículos de plata.

En una realización preferida, la zona de acabado está incluida en el interior de la zona de limpieza secundaria (que protege la composición de acabado durante el lavado principal) y la zona de limpieza secundaria está incluida en el interior de la zona de limpieza primaria, de forma alternativa, las zonas de acabado y de limpieza secundaria pueden estar incluidas en el interior de la zona de limpieza primaria. Esta segunda alternativa puede ser favorable desde el punto de vista de la fabricación. La administración de composiciones diferentes en ciclos diferentes se consigue mediante la inclusión de medios disparadores químicos, físicos o mecánicos para liberar las composiciones de limpieza primaria, limpieza secundaria y acabado en las soluciones de limpieza o aclarado. Los medios disparadores de las composiciones de limpieza primaria, limpieza secundaria y acabado sirven para proteger las diferentes composiciones del producto de la disolución hasta que llegue el momento deseado y el suministro de cada composición en un punto temporal definido. Preferiblemente, la administración de las diferentes composiciones se lleva a cabo en momentos óptimos de cada ciclo y de una forma discontinua (en oposición a una liberación lenta tal como proporciona un bloque o pastilla de detergente) para proporcionar a los ingredientes un plazo de trabajo óptimo. Cada uno de los medios disparadores es sensible a uno o más cambios entre temperatura, pH, potencial redox, concentración iónica, reacción enzimática o tiempo.

Cada zona del producto tiene asociada un medio disparador de la siguiente forma:

i) la zona de limpieza primaria está asociada a un disparador primario dependiente de la temperatura, siendo dicho disparador de limpieza primaria sensible a un aumento de la temperatura superior a una temperatura de disparo ( $T_{\text{prim}}$ ). Preferiblemente, la temperatura de disparo,  $T_{\text{prim}}$ , es al menos aproximadamente 20 °C, más preferiblemente al menos aproximadamente 25 °C y especialmente al menos aproximadamente 28 °C con un retraso de disparo opcional ( $t_{\text{prim}}$ ) inferior a aproximadamente 4 min, preferiblemente inferior a aproximadamente 2;

ii) la zona de limpieza secundaria está asociada a un disparador cebado de limpieza secundaria dependiente de la temperatura de forma inversa, siendo dicho disparador secundario sensible a una disminución de la temperatura por debajo de una temperatura de disparo ( $T_{\text{sec}}$ ) y que está cebado para dispararse por un aumento en la temperatura superior a una temperatura de cebado de disparo ( $T'_{\text{sec}}$ ) que es superior a  $T_{\text{sec}}$ . Preferiblemente el disparador de limpieza secundaria tiene una temperatura de disparo  $T_{\text{sec}}$  inferior a aproximadamente 40 °C, más preferiblemente inferior a aproximadamente 35 °C, especialmente inferior a aproximadamente 30 °C y una temperatura de cebado de disparo ( $T'_{\text{sec}}$ ) de al menos 40 °C, preferiblemente al menos 45 °C, más preferiblemente al menos 48 °C; y

iii) la zona de acabado está asociada con un disparador de acabado dependiente de la temperatura, siendo dicho disparador de acabado sensible a un aumento de temperatura superior a una temperatura de disparo ( $T_{\text{fin}}$ ). Preferiblemente el disparador de acabado tiene una temperatura de disparo  $T_{\text{fin}}$  de al menos aproximadamente 45 °C, más preferiblemente al menos aproximadamente 48 °C, especialmente al menos aproximadamente 50 °C con un retraso opcional de disparo ( $t_{\text{fin}}$ ) inferior a aproximadamente 1 min, preferiblemente inferior a aproximadamente 30 s.

El producto de la invención permite una liberación controlada de las diferentes composiciones en la solución de lavado o aclarado en puntos muy bien definidos del lavado o del aclarado, maximizando la eficacia de cada composición. En una realización preferida  $T'_{\text{sec}}$  es mayor que  $T_{\text{prim}}$ . En otra realización preferida,  $T_{\text{fin}}$  es mayor o igual que  $T'_{\text{sec}}$ .

Los disparadores dependientes de la temperatura obligan a que la composición asociada se administre antes de alcanzar la temperatura de disparo. Por "disparador cebado" se entiende un disparador que necesita dispararse por otro disparador adicional (disparador de cebado) antes de activarse a sí mismo. Por "cebador que depende inversamente de la temperatura" se entiende un disparador que se activa por una caída en la temperatura por debajo de una temperatura de disparo dada. Por "retraso del disparador" se entiende un periodo de retraso una vez que se ha alcanzado la temperatura de disparo y antes de activar el disparador. El medio disparador se puede seleccionar

de películas con solubilidad dependiente de la temperatura (es decir, películas que tienen propiedades de solubilidad dependientes de la temperatura), recubrimientos, pulverizadores, materiales aglomerantes, materiales ligantes y mezclas de los mismos. El disparador de limpieza primaria sirve para proteger la composición primaria durante el prelavado y de administrarla en el lavado principal. El disparador de limpieza secundaria sirve para proteger la composición secundaria durante el lavado principal y de administrarla durante el ciclo de aclarado pre-final, preferiblemente durante el primer aclarado. El disparador de limpieza de acabado sirve para proteger la composición primaria durante los ciclos de aclarado pre-final y suministrarla en el aclarado final.

En una realización preferida el disparador de limpieza primaria se encuentra en forma de una película y la zona de limpieza primaria se encuentra en forma de una bolsa o cápsula. Durante el uso, el producto se puede colocar en el interior del dispensador de la lavadora de ropa y liberarse durante el ciclo principal de proceso de lavado. Los dispensadores de algunas lavadoras de ropa no son completamente herméticos al agua, principalmente por dos razones, o el dispensador tiene algunas aberturas que permiten la entrada de agua, o el dispensador está precintado con una banda de caucho que se puede deformar con el tiempo debido a la elevada temperatura del proceso de lavado. La entrada de agua al dispensador puede causar la fuga prematura de parte del contenido de la bolsa que por tanto se pierde de forma prematura, por ejemplo en el caso del lavado de vajillas, al finalizar el prelavado. Este problema es especialmente agudo en el caso de bolsas que comprenden composiciones líquidas que tienen una baja viscosidad en donde se puede perder una cantidad considerable del producto antes del ciclo de lavado principal. A veces, es útil colocar el producto en el exterior del dispensador, por ejemplo, para evitar restricciones de volumen. El problema de la liberación de ingredientes antes del lavado principal se puede superar utilizando un medio disparador primario que no se active durante el prelavado (en las máquinas europeas, el prelavado suele ser un ciclo de lavado en agua fría (aproximadamente 20 °C o menos) sin detergente y que dura aproximadamente de 10 a 15 min) y que se dispara durante o después del inicio del ciclo de lavado principal.

Las zonas de limpieza primaria y secundaria y la zona de acabado pueden estar en forma de una bolsa, cápsula, pastillas o polvo compacto, los disparadores pueden estar en forma de una pared de película o cápsula y las composiciones pueden estar en forma de polvo, polvo comprimido, líquido, suspensión líquido-sólido, gel o pasta.

La composición limpiadora primaria puede estar en forma de polvo, polvo comprimido, líquido transparente o traslúcido, suspensión sólida, gel o pasta. De forma alternativa, la zona de limpieza primaria puede estar en forma de una pastilla recubierta.

Preferiblemente, la primera zona de acabado está en forma de una bolsa o cápsula. También se prefiere que las zonas secundaria y de acabado estén en forma de una bolsa o cápsula. De forma alternativa, las zonas secundaria y/o de acabado pueden estar en forma de un polvo comprimido, en el que el medio disparador está bien recubierto sobre la superficie del polvo comprimido (por ejemplo mediante técnicas de pulverización o encapsulación) o aglomeradas en forma de polvo comprimido.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un producto para el lavado automático de la vajilla o de la ropa en forma de dosis unitaria que comprende una o más zonas, comprendiendo cada una de ellas una sustancia activa detergente o sustancia auxiliar, al menos una zona que tiene un disparador cebado que se activa de forma inversa a la temperatura asociado con dicha zona para liberar la sustancia activa detergente o sustancia auxiliar en la solución de lavado o aclarado. Preferiblemente, la zona que tiene asociada un disparador cebado que se activa de forma inversa a la temperatura comprende un agente blanqueante, especialmente un agente blanqueante clorado.

La zona secundaria puede tener alternativamente un medio disparador cebado de tipo físico-químico. Este medio puede utilizar las diferentes condiciones encontradas hacia el final del lavado principal y al principio del penúltimo ciclo. Los medios disparadores de tipo físico-químico útiles son, por ejemplo: i) materiales sensibles a los electrolitos que son insolubles en presencia de concentraciones elevadas de iones (hacia el final del lavado principal) pero mantienen una buena solubilidad a concentración iónica baja; y ii) materiales sensibles al pH que son insoluble a pH elevado (superior a 10) y soluble a un pH inferior a 9.

También se proporciona un proceso para elaborar el producto de la invención que comprende las etapas de:

- a) fabricar una primera bolsa o cápsula de un material disparador dependiente de la temperatura, conteniendo dicha bolsa o cápsula la composición de acabado;
- b) fabricar una segunda bolsa o cápsula de un material disparador cebado dependiente de la temperatura de forma inversa, conteniendo dicha bolsa la composición limpiadora secundaria y la primera bolsa formada en la etapa a; y
- c) fabricar una tercera bolsa o cápsula de un material disparador dependiente de la temperatura que incluye la composición limpiadora primaria y la segunda bolsa o cápsula formada en la etapa b.

En otra realización del proceso, se proporciona un proceso para elaborar el producto de la invención que comprende las etapas de:

a) fabricar un producto compacto de polvo comprimido recubierto que contiene la composición de acabado en el que el recubrimiento comprende un material disparador dependiente de la temperatura.

b) fabricar una primera bolsa o cápsula de un material disparador cebado dependiente de la temperatura de forma inversa, conteniendo dicha bolsa o cápsula la composición limpiadora secundaria y el producto compacto de polvo comprimido recubierto formado en la etapa a; y

c) fabricar una segunda bolsa o cápsula de un material disparador dependiente de la temperatura conteniendo dicha bolsa la composición limpiadora primaria y la primera bolsa formada en la etapa b.

Estos procesos son muy versátiles y flexibles, permiten modificar la fabricación de cada zona independientemente sin afectar otras partes del proceso.

Se ha descrito un material polimérico para usar como material disparador cebado dependiente de la temperatura de forma inversa que es insoluble en agua a temperaturas superiores a aproximadamente 40 °C y es soluble en agua a temperaturas inferiores a aproximadamente 40 °C. Esto permite la disolución del material polimérico durante el primer aclarado. Se ha descubierto que un material polimérico que comprende un polímero con solubilidad inversa y un poli(alcohol vinílico) en una relación de al menos 1:1, preferiblemente al menos 2:1 y más preferiblemente al menos aproximadamente 3:1 puede responder al requisito de ser insoluble por encima de aproximadamente 40 °C y soluble en agua a temperaturas inferiores a aproximadamente 40 °C.

El polímero con solubilidad inversa preferido para su uso en la presente invención es hidroxibutil metilcelulosa (HBMC), hidroxipropil metilcelulosa (HPMC) y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el material polimérico también comprende un agente de reticulación tal como, por ejemplo, ácido bórico y un plastificante tal como por ejemplo glicerol, para evitar que la película sea quebradiza.

Según otro aspecto de la invención se proporciona un método para limpiar utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería en un lavavajillas usando el producto de la invención. El producto se puede colocar tanto en el dispensador o en el exterior del dispensador, por ejemplo, en el cestillo de los cubiertos, una red o en el fondo de la máquina, proporcionando una comodidad máxima para el usuario y evitando las restricciones volumétricas desde el punto de vista de la formulación.

El producto de la invención es excelente para la eliminación de manchas de bebidas calientes, tales como por ejemplo manchas de té o café, de este modo también se proporciona un método para eliminar manchas de té y café de los utensilios de cocina y la vajilla, cubertería y cristalería o de artículos de lavado de ropa que comprende lavar los utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería o artículos de lavado de ropa en un lavavajillas o una lavadora para ropa en presencia del producto de la invención. El producto de la invención también proporciona un brillo excelente y ventajas para la loza, vidrio y/o material de plástico y ventajas de acabado sobre el lavado de ropa.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un producto de lavado que comprende composiciones diferentes para administrar en diferentes momentos del proceso de lavado. Los productos permiten una administración controlada en varios ciclos del lavado, y esto se traduce en un comportamiento excelente tanto de limpieza como de acabado. Los artículos lavados presentan un excelente brillo.

Los ingredientes descritos en la presente memoria se pueden utilizar en cualquiera de las tres composiciones del producto de la invención.

#### Tensioactivo

Preferiblemente, el tensioactivo para usar en el producto de la presente invención, especialmente si el producto se usa en un lavavajillas, es un tensioactivo poco espumante por sí mismo o junto con otros componentes (es decir supresores de jabonadura). Los tensioactivos preferiblemente comprenden parte de la composición limpiadora primaria o secundaria. Los tensioactivos adecuados en la presente invención incluyen tensioactivos aniónicos tales como alquilsulfatos, alquileter sulfatos, alquibenceno sulfonatos, alquigliceril sulfonatos, alquilsulfonatos y alqueniilsulfonatos, alquiletoxi carboxilatos, N-acilsarcosinatos, N-aciltauratos y alquilsuccinatos y sulfosuccinatos, en donde el resto alquilo, alqueniilo o acilo es C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> preferiblemente C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado; tensioactivos catiónicos tales como ésteres de cloro (US-4.228.042, US-4.239.660 y US-4.260.529) y tensioactivos de tipo mono N-alquil o alqueniil C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> amonio, en donde las posiciones N restantes están sustituidas con grupos metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo; tensioactivos no iónicos de bajo y alto punto de enturbiamiento y mezclas de los mismos, incluyendo los tensioactivos alcoxilados no iónicos (especialmente etoxilados derivados de alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> primarios), alcoholes etoxilados-propoxilados (p. ej., BASF Poly-Tergent<sup>®</sup> SLF18), alcoholes poli(oxialquilados) terminalmente protegidos con grupos epoxi (p. ej., BASF Poly-Tergent<sup>®</sup> SLF18B; véase WO-A-94/22800), tensioactivos de tipo

alcoholes poli(oxialquilados) terminalmente protegidos con grupos éter y compuestos poliméricos de bloque de polioxi-etileno-polioxi-propileno tales como PLURONIC<sup>®</sup>, REVERSED PLURONIC<sup>®</sup> y TETRONIC<sup>®</sup> de BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, (EE. UU); tensioactivos anfóteros tales como los óxidos de alquil C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> amina (los óxidos de amina preferidos para su uso en la presente invención incluyen óxido de lauril C<sub>12</sub> dimetil amina y óxido de C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub> hexadecil dimetil amina) y tensioactivos anfocarboxílicos de tipo alquilo tales como Miranol<sup>™</sup> C2M y tensioactivos de ion híbrido tales como las betaínas y sultaínas y mezclas de los mismos. Los tensioactivos adecuados en la presente invención se describen, por ejemplo, en las patentes US-A-3.929.678, US-A-4.259.217, EP-A-0414 549, WO-A-93/08876 y WO-A-93/08874. De forma típica, los tensioactivos están presentes a un nivel de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 30% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso, con máxima preferencia de aproximadamente 1% a aproximadamente 5% en peso, de la composición total. Los tensioactivos de uso preferido en la presente invención son los tensioactivos poco espumantes e incluyen tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo y mezclas de tensioactivos muy espumantes con tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo que actúan como supresores de las jabonaduras para el mismo. Otros tensioactivos preferidos, especialmente para utilizar en la composición de acabado, son los tensioactivos de tipo silicona, tales como copolímeros Silwet, los copolímeros Silwet preferidos incluyen Silwet L-8610, Silwet L-8600, Silwet L-77, Silwet L-7657, Silwet L-7650, Silwet L-7607, Silwet L-7604, Silwet L-7600, Silwet L-7280 y mezclas de los mismos. El preferido para usar en la presente invención es Silwet L-77.

#### Agente reforzante de la detergencia

Los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados para usar en la presente invención incluyen aditivos reforzantes de la detergencia solubles en aguas como citratos, carbonatos y polifosfatos p. ej. tripolifosfato sódico y tripolifosfato sódico hexahidratado, tripolifosfato potásico y sales tripolifosfato mixtas de sodio y potasio; y aditivos reforzantes de la detergencia parcialmente solubles en agua o insolubles en agua, tales como silicatos laminares cristalinos (EP-A-0164514 y EP-A-0293640) y aluminosilicatos incluidas las Zeolitas A, B, P, X, HS y MAP. El aditivo reforzante de la detergencia está de forma típica presente a un nivel de aproximadamente 1% a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 70% en peso, con máxima preferencia de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% en peso de la composición.

También se pueden usar en la presente invención silicatos sódicos amorfos que tienen un cociente SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 1,8 a 3,0, preferiblemente de 1,8 a 2,4, con máxima preferencia 2,0, aunque desde el punto de vista de la estabilidad durante el almacenamiento a largo plazo son muy preferidas las composiciones que contienen inferior a aproximadamente 22%, preferiblemente inferior a aproximadamente 15% de silicato total (amorfo y cristalino).

#### Enzima

Las enzimas adecuadas en la presente memoria incluyen celulasas bacterianas y fúngicas tales como Carezyme y Celluzyme (Novo Nordisk A/S); peroxidases; lipasas tales como Amano-P (Amano Pharmaceutical Co.), M1 Lipase<sup>®</sup> y Lipomax<sup>®</sup> (Gist-Brocades) y Lipolase<sup>®</sup> y Lipolase Ultra<sup>®</sup> (Novo); cutinasas; proteasas tales como Esperase<sup>®</sup>, Alcalase<sup>®</sup>, Durazym<sup>®</sup> y Savinase<sup>®</sup> (Novo) y Maxatase<sup>®</sup>, Maxacal<sup>®</sup>, Properase<sup>®</sup> y Maxapem<sup>®</sup> (Gist-Brocades); α y β amilasas tales como Purafect Ox Am<sup>®</sup> (Genencor) y Termamyl<sup>®</sup>, Ban<sup>®</sup>, Fungamyl<sup>®</sup>, Duramyl<sup>®</sup> y Natalase<sup>®</sup> (Novo); pectinasas y mezclas de las mismas. Las enzimas se añaden preferiblemente en la presente invención en forma de pellets, granulados o cogranulados a niveles de forma típica en el intervalo de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 2% de enzima pura en peso de la composición.

#### Agente blanqueador

Agentes blanqueantes adecuados en la presente invención incluyen blanqueadores liberadores de oxígeno (especialmente en la composición primaria) y blanqueadores clorados (especialmente en la composición secundaria). Los blanqueadores liberadores de oxígeno preferidos son las sales perhidratadas inorgánicas tales como perborato sódico monohidratado y tetrahidratado y percarbonato sódico opcionalmente recubierto para proporcionar una velocidad controlada de liberación (véase, por ejemplo, la patente GB-A-1466799 sobre recubrimientos de tipo sulfato/carbonato), peroxiácidos orgánicos formados previamente y mezclas de los mismos con precursores de blanqueador de tipo peroxiácido orgánico y/o catalizadores del blanqueador que contienen metales de transición (especialmente, manganeso o cobalto). Las sales perhidratadas inorgánicas se incorporan de forma típica a niveles en el intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 30% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% en peso de la composición. Los precursores de peroxiácido de blanqueo preferidos de uso en la presente invención incluyen precursores de ácido perbenzoico y ácido perbenzoico sustituido; precursores de peroxiácido catiónicos; precursores de ácido peracético, tales como TAED, acetoxibenceno sulfonato sódico y pentaacetilglucosa; precursores de ácido pernonanoico, tales como 3,5,5-trimetilhexanoiloxibenceno sulfonato sódico (iso-NOBS) y nonanoiloxibenceno sulfonato sódico (NOBS); precursores de peroxiácido de alquilo sustituidos con amida (EP-A-0170386) y precursores de peroxiácido de benzoxazina (EP-A-0332294 y EP-A-0482807). Los precursores del blanqueador se incorporan de forma típica a niveles en el intervalo de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 25%, preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de composición, mientras que los propios peroxiácidos orgánicos formados previamente se incorporan de forma típica a niveles en el

intervalo de 0,5% a 25% en peso, más preferiblemente de 1% a 10% en peso de la composición. Los catalizadores de blanqueo preferidos de uso en la presente invención incluyen el triazaciclonoano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); la bispíridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-5114611) y el pentamina acetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A-4810410).

5 El agente blanqueante clorado es preferido para usar en la composición secundaria, especialmente como agente para reducir el manchado. El agente blanqueante clorado mejora fuertemente la capacidad limpiadora, en particular retira las manchas dejadas por el té, el café o los zumos de frutas. El agente blanqueante clorado es también muy bueno en la eliminación de películas proteicas de la loza/vajilla, cubertería y cristalería producida por restos de comida o por la deposición de enzimas. De forma adicional el agente blanqueante clorado es un higienizante y germicida excelente. Los  
10 agentes blanqueantes clorados preferidos de uso en la presente invención son aquellos que producen una especie hipoclorito en soluciones acuosas incluyendo hipocloritos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, productos de adición de tipo hipoclorito, cloraminas, cloriminas, cloramidas y clorimidias. Algunos ejemplos específicos de compuestos de este tipo incluyen hipoclorito de sodio, hipoclorito de potasio, hipoclorito monobásico de calcio, hipoclorito dibásico de magnesio, fosfato trisódico clorado dodecahidratado, dicloroisocianurato de potasio, dicloroisocianurato de sodio,  
15 dicloroisocianurato de sodio dihidratado, ácido triclorocianúrico, 1,3-dicloro-5, 5-dimetilhidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B o dicloramina B. Un agente blanqueante preferido para usar en las composiciones de la presente invención es el dicloroisocianurato de sodio.

#### Eliminador del blanqueador

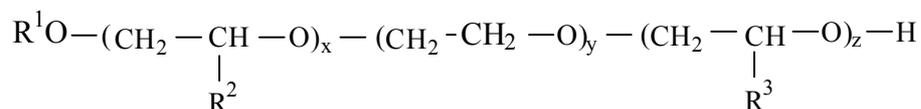
20 El eliminador es útil para reducir sustancialmente la presencia de una fuente de cloro libre, HOCl y otras fuentes oxidantes que contienen cloro a iones  $\text{Cl}^-$  o para reducir sustancialmente los blanqueadores peróxido de hidrógeno o peroxiácidos a especies no oxidantes para proteger la loza/vajilla, cubertería y cristalería de la corrosión, especialmente de los artículos metálicos y en particular los artículos de plata, tales como loza.

Los eliminadores útiles incluyen aminas, preferiblemente aminas primarias y secundarias, incluyendo aminas grasas primarias y secundarias, y alcanolaminas; sales de amonio; polímeros funcionalizados con amina; homopolímeros aminoácidos con grupos amino y sus sales, tales como poliarginina, polilisina, polihistidina; aminoácidos y sus sales, preferiblemente las que tienen más de un grupo amino por molécula. Otros eliminadores adecuados incluyen sulfoxiácidos y las sales de los mismos tales como las sales de metal alcalino y de amonio de sulfoxiácidos incluyendo bisulfito de sodio ( $\text{NaHSO}_3$ ), sulfito de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ), sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) tiosulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), metabisulfito de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), hidrosulfito de litio ( $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), u otros agentes reductores como yoduro de potasio (KI), sulfato ferrosoamónico [ $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$ ]. Un eliminador preferido para el cloro es el bisulfito de sodio. Otros eliminadores de cloro útiles que se pueden usar son tris (hidroximetil) aminometano, 2-amino-2-metil -1, 3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1, 3-propanodiol, 2-amino-1-butanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-1-propanol, y 2-amino-2-metil -1-propanol. Los preferidos para su uso en la presente invención son los antioxidantes tales como ácido ascórbico, carbamato, fenoles y mezclas de los mismos, especialmente preferidos para usar en la composición de acabado es el ácido ascórbico. Los niveles adecuados de eliminador de blanqueadores para usar en este documento son de 0,01% a 5% en peso de la composición, preferiblemente de 0,1% a 0,5%.

#### Tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo y supresores de las jabonaduras

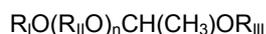
40 Los supresores de jabonaduras adecuados para su uso en la presente invención incluyen tensioactivos no iónicos que tienen un punto de enturbiamiento bajo. "Punto de enturbiamiento", tal como se usa en la presente memoria, es una propiedad bien conocida de los tensioactivos no iónicos que es el resultado de que el tensioactivo se vuelve menos soluble al aumentar la temperatura, la temperatura a la que se observa la aparición de una segunda fase se denomina como "punto de enturbiamiento" (Consultar Kirk Othmer, págs. 360-362). En la presente memoria, un tensioactivo no iónico con "punto de enturbiamiento bajo" se define como un ingrediente de un sistema tensioactivo no iónico que tiene un punto de enturbiamiento inferior a 30 °C, preferiblemente inferior a aproximadamente 20 °C e incluso más preferiblemente inferior a aproximadamente 10 °C y con máxima preferencia inferior a aproximadamente 7,5 °C. Tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo típicos incluyen tensioactivos alcoxilados no iónicos, especialmente etoxilatos derivados de alcoholes primarios y polímeros de bloque inverso polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Asimismo, dichos tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo incluyen, por ejemplo, alcohol etoxilado-propoxilado (p. ej., Poly-Tergent® SLF18 de BASF) y alcoholes polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi (p. ej., la serie Poly-Tergent® SLF18B de tensioactivos no iónicos de BASF, como se describe, por ejemplo, en la patente US-A-5.576.281).

55 Los tensioactivos de punto de enturbiamiento bajo preferidos son los supresores de las jabonaduras polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos éter que tienen la fórmula:



5 en donde R<sup>1</sup> es un hidrocarburo alquílico lineal que tiene un promedio de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un hidrocarburo alquílico lineal de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R<sup>3</sup> es un hidrocarburo alquílico lineal de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, y es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 y z es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 25.

10 Otros tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo son los polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos éter que tienen la fórmula:



15 en donde R<sub>I</sub> se selecciona del grupo que consiste en radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono; R<sub>II</sub> pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>7</sub> ramificado o lineal en cualquier molécula dada; n es un número de 1 a aproximadamente 30 y R<sub>III</sub> se selecciona del grupo que consiste en:

- (i) un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido de 4 a 8 elementos que contiene de 1 a 3 heteroátomos; y
- 20 (ii) radicales hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono;
- (b) con la condición de que cuando R<sup>2</sup> es (ii) entonces: (A) al menos uno de R<sup>1</sup> es distinto que alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>; o (B) R<sup>2</sup> tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y con la condición adicional de que cuando R<sup>2</sup> tiene de 8 a 18 átomos de carbono, R es distinto de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

#### 25 Polímero anti-incrustación sulfonado

Los polímeros anti-incrustación son adecuados para su uso en la presente invención en cualquiera de las composiciones limpiadoras primaria o secundaria o en la composición de acabado. El producto puede comprender de aproximadamente 0,5% a 6%, preferiblemente de aproximadamente 3,5% a aproximadamente 5% en peso de la composición de polímero. El polímero en general comprende de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 90%, preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 30% en peso de un monómero que contiene ácido sulfónico. Ejemplos de monómeros de sulfonato incluyen, aunque no de forma limitativa, éteres de alilhidroxipropanil sulfonato, ácidos alilsulfónicos, ácidos metalilsulfónicos, ácidos estirensulfónicos, ácidos viniltoluensulfónicos, ácidos acrilamido alcanosulfónicos, ácidos aliloxibenceno sulfónicos, ácidos 2-alquilaliloxibenceno sulfónicos tales como éter 4-sulfofenol metalílico y las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos o de amonio de los mismos.

Ejemplos adecuados de copolímeros inhibidores de incrustaciones incluyen, aunque no de forma limitativa, tetrapolímeros de éter 4-sulfofenol metalílico, metalilsulfonato de sodio, ácido acrílico y metacrilato de metilo. La unidad monomérica, el éter sulfofenol metalílico, tiene la fórmula:



en donde M representa hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo o iones amonio.

45 Otros ejemplos adecuados de copolímeros inhibidores de incrustaciones incluyen, aunque no de forma limitativa, un copolímero de ácido acrílico y éter 4-sulfofenol metalílico; un copolímero de ácido acrílico y 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato; un terpolímero de ácido acrílico, 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato y estirensulfonato de sodio; un copolímero de ácido acrílico y vinil pirrolidona; un copolímero de ácido acrílico y acrilamida; y un polímero de éter sulfofenil metalílico, metalilsulfonato de sodio, ácido acrílico, metacrilato de metilo y ácido 2-acrilamido-2-

metil propano sulfónico. Preferiblemente, el polímero es el tetrapolímero de éter 4-sulfofenol metálico, metalilsulfonato de sodio, ácido acrílico y metacrilato de metilo. Preferidos para su uso en la presente invención son los copolímeros que comprenden poli(ácido acrílico), metacrilato de metilo, éter sulfofenol metálico y metalilsulfonato de sodio.

5 Los copolímeros comerciales preferidos incluyen: Alcosperse 240, Aquatreat AR 540 y Aquatreat MPS comercializados por Alco Chemical; Acumer 3100 y Acumer 2000 comercializados por Rohm & Haas; Goodrich K-798, K-775 y K-797 comercializados por BF Goodrich; ACP 1042 comercializados por ISP technologies Inc.; y poli(ácido acrílico) /acrilamida comercializados por Aldrich. Un copolímero especialmente preferido es Alcosperse 240, comercializado por Alco Chemical.

#### 10 Polímero modificante de la superficie persistente

Preferiblemente el polímero persistente de la superficie se selecciona del grupo constituido por homo y copolímeros de polivinilpirrolidona (PVP), los niveles adecuados para su uso en la presente invención son de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% en peso del producto para lavado de vajillas y de aproximadamente 1 a aproximadamente 200, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 ppm en la solución de aclarado. En general, términos tales como homo y copolímeros pueden tener un peso molecular promedio (por ej., medido mediante dispersión de luz) en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 5.000.000, preferiblemente de aproximadamente 5000 a aproximadamente 500.000. Además, los copolímeros preferidos comprenden al menos aproximadamente 5%, con máxima preferencia al menos aproximadamente 15%, especialmente al menos aproximadamente 40% en peso del mismo del comonomero. Los comonomeros muy preferidos contienen monómeros aromáticos tales como vinil imidazol y monómeros carboxílicos tales como ácido acrílico y ácido metacrílico.

Las polivinilpirrolidonas adecuadas son comercializadas por ISP Corporation, Nueva York, NY, (EE. UU.) y Montreal, (Canadá), bajo las denominaciones de producto PVP K-15, PVP K-30, PVP K-60 y PVP K-90. Otras polivinilpirrolidonas adecuadas que son comercializadas por BASF Corporation incluyen Sokalan HPI56 y Sokalan HP I2. También son adecuadas otras polivinilpirrolidonas conocidas de las personas expertas en el campo de los detergentes; consulte por ejemplo EP-A- 262.897 y EP-A-256.696.

Un copolímero de polivinilpirrolidona especialmente preferido es uno de los polímeros de N-vinilimidazol N-vinilpirrolidona (PVPVI) comercializados por ejemplo por BASF con el nombre comercial de Luvitec VP155K18P. Otro copolímero de PVP adecuado es un PVPVI cuaternizado, por ejemplo, el compuesto comercializado bajo el nombre comercial de Luvitec Quat 73W de BASF.

Otros copolímeros de vinilpirrolidona adecuados para usar en las composiciones de la presente invención son los copolímeros de polivinilpirrolidona y ácido acrílico o ácido metacrílico.

Otros componentes adecuados en la presente invención incluyen polímeros orgánicos que tienen propiedades dispersantes, anti-redeposición, de liberación de la suciedad u otras propiedades de detergencia a niveles de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 15% y con máxima preferencia de aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, en peso de la composición. Los polímeros anti-redeposición preferidos en la presente invención incluyen los polímeros que contienen ácido acrílico, tales como Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 y Sokalan CP10 (BASF GmbH), Acusol 45N, 480N, 460N (Rohm and Haas), copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico, tales como Sokalan CP5, y copolímeros acrílicos/metacrílicos. Los polímeros para la liberación de la suciedad preferidos en la presente invención incluyen alquilcelulosas e hidroxialquilcelulosas (US-A-4.000.093), polioxietilenos, polioxipropilenos y copolímeros de los mismos, y polímeros no iónicos y aniónicos basados en ésteres de tereftalato de etilenglicol, propilenglicol y mezclas de los mismos.

Los secuestrantes de metal pesado y los inhibidores del crecimiento cristalino son adecuados para su uso en la presente invención a niveles generalmente de aproximadamente 0,005% a aproximadamente 20%, preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, más preferiblemente de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 7,5% y con máxima preferencia de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5%, en peso de la composición, por ejemplo, dietilentriamina penta (metilen fosfonato), etilendiamina tetra(metilen fosfonato) hexametildiamina tetra(metilen fosfonato), etilendifosfonato, hidroxietileno-1,1-difosfonato, nitrilotriacetato, etilendiaminotetracetato, etilendiamino-N,N'-disuccinato en sus formas de sal y ácido libre

Las composiciones de la presente invención pueden contener un inhibidor de la corrosión, tales como los agentes de recubrimiento de plata orgánica a niveles de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%, en peso de la composición (especialmente parafinas, tales como Winog 70 comercializadas por Wintershall, Salzbergen, Alemania), compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno (por ejemplo, benzotriazol y benzimidazol - véase GB-A-1137741) y compuestos de Mn(II), especialmente sales de Mn(II) de ligados orgánicos a niveles de aproximadamente 0,005%

a aproximadamente 5%, preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1%, más preferiblemente de aproximadamente 0,02% a aproximadamente 0,4%, en peso de la composición.

Otros componentes adecuados en la presente invención incluyen colorantes, compuestos de bismuto solubles en agua, tales como acetato de bismuto y citrato de bismuto a niveles de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, estabilizadores enzimáticos, tales como el ion calcio, ácido bórico, propilenglicol y agentes eliminadores del agente blanqueante clorado a niveles de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 6%, dispersantes de jabón calcáreo (véase la solicitud WO-A-93/08877), supresores de las jabonaduras (véanse las solicitudes WO-93/08876 y EP-A-0705324), agentes inhibidores de la transferencia de colorante poliméricos, abrillantadores ópticos, perfumes, cargas y arcilla.

Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención pueden contener cantidades pequeñas de alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular, tales como metanol, etanol, propanol e isopropanol. Otros vehículos disolventes adecuados utilizados en pequeñas cantidades incluyen glicerol, propilenglicol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, sorbitol y mezclas de los mismos.

#### Medio disparador

Los medios disparadores utilizados en la presente memoria son específicos de cada zona del producto.

#### Medio disparador de limpieza primaria

La función de medio disparador de limpieza primaria es proteger la zona de limpieza primaria de la disolución prematura, especialmente durante el prelavado, tanto como resultado de fugas de agua al interior del dispensador o como de la propia agua de lavado para el caso en que el producto se introduzca en el tambor de la máquina o fuera del dispensador. Según esto, el disparador de limpieza primaria permite la administración de la composición limpiadora primaria en el punto adecuado del lavado principal. Para un comportamiento óptimo de la composición primaria, a veces es deseable administrar la composiciones cuando el agua de lavado ha alcanzado una temperatura superior a una determinada, (la mayor parte de los ingredientes de la composición presentan un comportamiento óptimo por encima de 40 °C, la administración de los ingredientes antes de alcanzar esta temperatura puede ser a veces un desperdicio). Un medio disparador adecuado para la zona de limpieza primaria es un medio disparador dependiente de la temperatura, tal como por ejemplo materiales que son sustancialmente insolubles en agua fría y solubles en agua caliente. El material puede tener opcionalmente un retraso de disparo inferior a aproximadamente 4 min, preferiblemente inferior a aproximadamente 2 min., el retraso de disparo puede seleccionarse, por ejemplo mediante el espesor del material pelicular. La combinación de una temperatura de disparo y un retraso en la disolución pueden proporcionar un control muy preciso del punto en que se administra la composición primaria.

Preferiblemente el material disparador primario tiene una solubilidad en agua según el ensayo definido más abajo en la presente invención inferior a aproximadamente 50%, más preferiblemente inferior a aproximadamente 20% y especialmente inferior a aproximadamente 5% en condiciones de agua fría (20 °C o menos) cuando se expone al agua durante al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 15 minutos y una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% y especialmente al menos aproximadamente 95% en condiciones de agua caliente (30 °C o superior, preferiblemente 40 °C o superior) cuando se expone al agua durante aproximadamente 5 minutos y preferiblemente cuando se expone al agua durante aproximadamente 3 minutos. Dichos materiales disparadores se consideran en la presente memoria como sustancialmente insolubles en agua fría, aunque sí solubles en agua caliente. A veces esto se abrevia simplemente como "soluble en agua caliente". Aparte de proporcionar una liberación controlada precisa, este tipo de materiales también resuelve el problema de la gelificación cuando se manipula con las manos húmedas.

Se añaden 50 gramos  $\pm$  0,1 gramos de material en forma de bolsa a un vaso de precipitados de 400 ml pesado previamente y después 245 ml  $\pm$  1 ml de agua destilada. La mezcla se mantiene a la temperatura deseada utilizando un baño de agua y agitando vigorosamente en un agitador magnético ajustado a 600 rpm, durante el tiempo deseado. A continuación, la mezcla se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado con papel cualitativo plegado con un tamaño de poro máximo de 20  $\mu$ m. El agua se elimina del filtrado recogido mediante cualquier método convencional y se determina el peso del material restante (el cual es la fracción disuelta o dispersa). A continuación se calcula el % de solubilidad o de dispersabilidad.

Los materiales disparadores primarios preferidos para su uso en la presente invención son poli(alcohol vinílico) (PVA) comerciales obtenidos mediante la hidrólisis de acetatos de polivinilo. La solubilidad de estas películas puede ajustarse de forma selectiva mediante el grado de hidrólisis del PVA o utilizando un agente de reticulación. Ejemplos de PVA comerciales adecuados para su uso en la presente invención son BP26, comercializado por Aicello, L10 y L15, comercializados por Aquafilm, VF-M y VM-S, comercializados por Kuraray, y E-2060, comercializado por Monosol, aunque especialmente preferido para su uso en la presente invención es el BP26, comercializado por Aicello. El espesor de la película puede afectar a la cinética de disolución, prefiriéndose las

películas que tienen un espesor de entre aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  para su uso en la presente invención.

#### Medio disparador de limpieza secundaria

5 La función del disparador de limpieza secundaria sirve para proteger la zona de limpieza secundaria de la disolución durante el lavado principal y permitir solamente la administración de la composición durante un aclarado pre-final, preferiblemente durante el primer ciclo de aclarado. El primer ciclo de aclarado es generalmente un ciclo frío, de manera que si el propio lavado principal se realiza en agua fría, la zona de limpieza secundaria queda expuesta a las mismas condiciones de temperatura al inicio del lavado principal y durante el primer ciclo de aclarado. La administración de la composición secundaria durante el primer ciclo de aclarado se consigue por tanto mediante un medio disparador secundario cebado. Este medio disparador secundario queda cebado por lo que se denomina un disparador secundario cebado, preferiblemente un medio disparador dependiente de la temperatura que es sensible a las condiciones de temperatura que aparecen en la etapa caliente del ciclo de lavado principal. La temperatura de cebado ( $T'_{\text{sec}}$ ) es preferiblemente al menos 40 °C, más preferiblemente al menos 45 °C, y especialmente al menos 48 °C.

15 Preferiblemente el material disparador cebado tiene una solubilidad en agua según el ensayo definido anteriormente en la presente invención inferior a aproximadamente 50%, más preferiblemente inferior a aproximadamente 20% y especialmente inferior a aproximadamente 5% en condiciones de agua fría (20 °C o menos) cuando se expone al agua durante al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 15 minutos y una solubilidad de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% y especialmente al menos aproximadamente 95% en condiciones de agua caliente (40 °C o superior, preferiblemente 48 °C o superior) cuando se expone al agua durante aproximadamente 5 minutos y preferiblemente cuando se expone al agua durante aproximadamente 3 minutos. Dichos materiales disparadores se consideran en la presente memoria como sustancialmente insolubles en agua fría, aunque sí solubles en agua caliente. A veces, esto se abrevia simplemente como "soluble en agua caliente".

25 Los medios disparadores cebados preferidos para su uso en la presente invención son poli(alcohol vinílico) (PVA) comerciales obtenidos mediante la hidrólisis de acetatos de polivinilo. La solubilidad de estas películas puede ajustarse de forma selectiva mediante el grado de hidrólisis del PVA o utilizando un agente de reticulación. Ejemplos de PVA comerciales adecuados para su uso en la presente invención son LA25, LA38, comercializados por Aicello, A127 y L15, comercializados por Aquafilm, Hi-Selon y H-221, comercializados por Nippon Goshei y M1000, M1030 y M1040, comercializado por Monosol, especialmente preferido para su uso en la presente invención es el M1030, comercializado por Monosol. El espesor de la película puede afectar a la cinética de disolución, prefiriéndose las películas que tienen un espesor de entre aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  para su uso en la presente invención. El material disparador cebado podría elegirse para asegurar que  $T'_{\text{sec}}$  sea mayor que  $T_{\text{prim}}$ .

35 Otros elementos disparadores cebados adecuados para su uso en la presente invención incluyen sustancias que tienen un intervalo de fusión que se encuentra entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 70 °C. Estas sustancias incluyen ceras naturales y sintéticas, parafinas (hidrocarburos alifáticos saturados) y mezclas de los mismos.

40 Una vez que se ha activado el medio disparador cebado (generalmente cuando el agua de lavado principal alcanza una temperatura superior a 40 °C, preferiblemente superior a 48 °C) el disparador secundario se encuentra en un estado cebado de forma que por sí mismo se dispara por exposición a la temperatura caliente de la solución de lavado. Sin embargo, el medio disparador secundario no se activa hasta que se alcanza una temperatura caliente o baja (inferior a aproximadamente 40 °C, preferiblemente inferior a aproximadamente 35 °C, más preferiblemente inferior a aproximadamente 30 °C). Los materiales adecuados para usar como medio disparador cebado son materiales con solubilidad inversa, tales como, por ejemplo, un material polimérico que comprende un polímero con solubilidad inversa y un poli(alcohol vinílico) en una relación de al menos 1:1, preferiblemente al menos 2:1 y más preferiblemente al menos aproximadamente 3:1 y que puede responder al requisito de ser sustancialmente insoluble por encima de aproximadamente 40 °C y sustancialmente soluble en agua a temperatura por debajo de aproximadamente 40 °C. Un polímero de solubilidad inversa se define como un polímero que es sustancialmente insoluble en agua caliente y soluble en agua fría. Estos materiales tienen normalmente una temperatura de gelificación baja. Este gel es muy estable y, una vez formado, será muy difícil de fraccionar. Los polímeros de solubilidad inversa se pueden seleccionar de polisacáridos alquilados y/o hidroxialquilados, éteres de celulosa, poliisopropilacrilamida y mezclas de los mismos. Para su uso en la presente invención se prefiere la hidroxipropilmetilcelulosa.

#### Medio disparador de acabado

55 La función del medio disparador de acabado es proteger la zona de acabado de la disolución durante el primer ciclo de aclarado, y solo permitir la administración de la composiciones durante el ciclo de aclarado final. Este medio disparador de acabado es preferiblemente un medio disparador dependiente de la temperatura. La

temperatura de disparo ( $T_{fin}$ ) es al menos 45 °C, preferiblemente al menos 48 °C, más preferiblemente al menos 50 °C.

5 Preferiblemente el material disparador de acabado tiene una solubilidad en agua según el ensayo definido anteriormente en la presente invención inferior a aproximadamente 50%, más preferiblemente inferior a aproximadamente 20% y especialmente inferior a aproximadamente 5% en condiciones de agua fría (20 °C o menos) cuando se expone al agua durante al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 15 minutos y una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% y especialmente al menos aproximadamente 95% en condiciones de agua caliente (45 °C o superior, preferiblemente 48 °C o superior, más preferiblemente 50 °C o superior) cuando se expone al agua durante aproximadamente 5 minutos y preferiblemente cuando se expone al agua durante aproximadamente 3 minutos. Dichos materiales disparadores se consideran en la presente memoria como sustancialmente insolubles en agua fría, aunque sí solubles en agua caliente. A veces, esto se denomina simplemente como "soluble en agua caliente". Los materiales adecuados para usar como materiales de disparo para acabado pueden ser similares a los utilizados para el medio disparador cebado descrito anteriormente en la presente memoria y también los materiales EF30 y EF35 suministrados por Aicello. El material disparador podría elegirse en la presente memoria para asegurar que  $T_{fin}$  sea mayor que  $T_{sec}$ . Un material preferido para su uso en la presente invención es M1030 comercializado por Monosol.

20 Otros elementos disparadores de acabado adecuados para su uso en la presente invención incluyen sustancias que tienen un intervalo de fusión que se encuentra entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 75 °C, preferiblemente entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 70 °C. Estas sustancias incluyen ceras naturales y sintéticas, parafinas (hidrocarburos alifáticos saturados) y mezclas de los mismos.

Las bolsas para su uso en la presente invención se pueden preparar según métodos conocidos en la técnica, tales como por ejemplo conformado al vacío, termoconformado o una combinación de ambos.

## Ejemplos

25 Abreviaturas utilizadas en los ejemplos

En los ejemplos, las identificaciones del componente abreviado tienen los siguientes significados:

Carbonato	:	Carbonato sódico anhidro
STPP	:	Tripolifosfato sódico anhidro
HEDP	:	Ácido hidroxietandimetilfosfónico
Silicato	:	Silicato sódico amorfo ( $SiO_2:Na_2O =$ de 2:1 a 4:1)
Percarbonato	:	Percarbonato sódico de fórmula nominal $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
Amilasa	:	$\alpha$ -amilasa comercializada por Novo Nordisk A/S
Proteasa	:	proteasa comercializada por Genencor
NaDCC	:	Ácido dicloroisocianúrico (Sal sódica)
Plurafac 400	:	Alcohol $C_{13}$ - $C_{15}$ graso mixto etoxilado/propoxilado con un grado de etoxilación medio de 3,8 y un grado de propoxilación medio de 4,5, comercializado por BASF
Plurafac 404	:	Alcohol $C_{13}$ - $C_{15}$ graso mixto etoxilado/propoxilado con un grado de etoxilación medio de 4 y un grado de propoxilación medio de 5, comercializado por BASF
PVA	:	Poli(alcohol vinílico) con un peso molecular de 13.000-23.000 y un grado de hidrólisis del 98% comercializado por Aldrich
HPMC	:	Methocel 311 con una temperatura de gelificación de 40 °C - 50 °C comercializado por Dow

## Ejemplo 1

## ES 2 375 224 T3

5 La composición de la Tabla 1 se ha realizado en forma de bolsa de tres compartimentos, siendo el peso de la bolsa de 24 g. Una primera bolsa está formada de Monosol 1030 (medio disparador de acabado) que contiene la composición de acabado. Una segunda bolsa está formada con dos capas de diferentes materiales pelliculares, la capa interior está formada de una película colada a mano que tiene la composición final dada en la Tabla 2 (medio disparador cebado secundario) y la capa exterior está formada de Monosol 1030 (medio disparado de cebado). Esta bolsa contiene la composición secundaria y la primera bolsa. Una tercera bolsa está formada de Aicello BP26 (medio disparador de limpieza primaria) que contiene la composición primaria y la segunda bolsa.

10 Se lavó una carga de vajilla, cubertería y cristalería y cubiertos en un lavavajillas Bosch Siemens 6032, funcionando a su programa normal de 65 °C que tiene una capacidad de agua de lavado de 5 l, con la bolsa ilustrada. La bolsa se coloca en el dispensador del lavavajillas. La composición limpiadora primaria se libera en el lavado principal, la composición limpiadora secundaria durante el primer ciclo de aclarado, y la composición de acabado durante el ciclo de aclarado final. La carga lavada presenta una excelente limpieza así como ventajas de cuidado y de brillo.

Tabla 1

15

	% en peso
<b>Composición primaria</b>	
STPP	20
Silicato	4
Carbonato	22
Percarbonato	4
Amilasa	2
Proteasa	1
Plurafac LF404	1
<b>Composición secundaria</b>	
NaDCC	4
STPP	23
<b>Composición de acabado</b>	
Ácido cítrico	17
Plurafac 400	1,7
Ácido ascórbico	0,3

Tabla 2

Ingredientes	% en peso
HPMC	57

Ingredientes	% en peso
PVA	25
Ácido bórico	1
Glicerol	9
Agua	8

5 La película se fabricó preparando una solución acuosa con los ingredientes de la Tabla 2 de la siguiente forma: 4000 g de agua desionizada se pesaron en un vaso de precipitados de vidrio de 5 litros. El vaso de precipitados se colocó sobre una placa calefactora y el agua se agitó con un agitador magnético a 500 rpm. Se añadieron al agua 32,4 g de PVA. La temperatura de la placa calefactora se ajustó a 90 °C. El vaso de precipitados se cubrió con película adherente para minimizar la evaporación durante el calentamiento. Cuando la temperatura de la solución alcanzó los 90 °C (de forma típica a las 2 horas), todo el PVA se había disuelto, y se apagó el calentamiento. La solución se dejó enfriar hasta 70 °C (agitando continuamente) y a continuación se retiró la película adherente, y se agregaron 72 g de HPMC. Se dejó que el HPMC se dispersara (de forma típica 5 minutos). A continuación, se agregaron 32 g de una solución de ácido bórico (4% en peso en agua desionizada) seguido por 12 g de glicerol. El vaso de precipitados se cubrió con película adherente de nuevo, y se dejó enfriar adicionalmente. A medida que la temperatura descendía por debajo de aproximadamente 45 °C la solución comenzó a espesarse significativamente a medida que el HPMC se disolvía. La solución se mantuvo con agitación durante aproximadamente 3 horas durante el enfriamiento. El vaso de precipitados se retiró de la placa calefactora/agitador y se colocó en un horno a 40 °C durante la noche.

15 La solución se coló de la siguiente forma: la solución, placas de vidrio y pastilla de moldeo se guardaron en un horno a 40 °C. Se tomó una placa de vidrio a 40 °C y la superficie se recubrió con una capa fina de aceite de parafina (Winog 70) aplicándola con un paño y después se secó con un paño limpio. La pastilla de moldeo (2 mm distancia) a 40 °C se colocó a continuación en un extremo de la placa de vidrio. A continuación, la solución se vertió a lo largo de la longitud de la pastilla de moldeo manteniendo la altura de vertido en un mínimo para evitar la formación de burbujas de aire. La pastilla de moldeo se empujó a continuación a lo largo de la longitud de la pastilla de moldeo para dejar una capa de solución de 2 mm de espesor. La placa de vidrio con la solución de recubrimiento se colocó a continuación en un horno a 40 °C para secar durante 16-18 horas. Tras el secado, la película resultante se despegó del vidrio. La película resultante tuvo un espesor de aproximadamente 40 µm y contenía aproximadamente 7% de humedad.

## 25 Ejemplo 2

La operación de lavado de vajillas se repitió como en el Ejemplo 1, pero la bolsa que pesaba 29 g, se colocó en el fondo del lavavajillas.

## REIVINDICACIONES

1. Un producto para lavavajillas en forma de dosis unitaria que comprende al menos tres zonas diferentes, incluyendo una zona de limpieza primaria, una zona de limpieza secundaria y una zona de acabado, y en el que durante el uso en un lavavajillas que tiene un ciclo de lavado principal y una pluralidad de ciclos de aclarado posteriores al lavado principal, la zona de limpieza primaria libera una composición limpiadora primaria en el lavado principal, la zona de limpieza secundaria libera una composición limpiadora secundaria en un aclarado pre-final, preferiblemente el primer aclarado, y la zona de acabado libera una composición de acabado en el aclarado final, en el que dicho producto incluye disparadores físicos, químicos, o mecánicos para liberar las composiciones de limpieza primaria, limpieza secundaria y acabado en las soluciones de limpieza o aclarado, y en el que cada uno de los medios disparadores de las composiciones de limpieza primaria, limpieza secundaria y acabado es sensible a uno o más cambios en la temperatura, pH, conductividad, pCa, pKa, potencial redox, concentración iónica, reacción enzimática o tiempo, y en el que el medio disparador comprende:
- a) un disparador de limpieza primaria dependiente de la temperatura, siendo dicho disparador de limpieza primaria sensible a un aumento de la temperatura superior a una temperatura de disparo,  $T_{\text{prim}}$ ;
  - b) un disparador de limpieza secundaria cebado dependiente de la temperatura de forma inversa, siendo dicho disparador secundario sensible a una disminución de la temperatura por debajo de una temperatura de disparo,  $T_{\text{sec}}$ , y que está cebado para dispararse por un aumento en la temperatura superior a una temperatura de cebado de disparo  $T'_{\text{sec}}$  que es superior a  $T_{\text{sec}}$ ; y
  - c) un disparador de acabado dependiente de la temperatura, siendo dicho disparador de acabado sensible a un aumento de temperatura superior a una temperatura de disparo  $T_{\text{fin}}$ .
2. Un producto según la reivindicación 1, en el que la zona de limpieza primaria es una zona de limpieza con una elevada alcalinidad, la zona de limpieza secundaria es una zona de limpieza con una baja alcalinidad y la zona de acabado es una zona de acabado neutra o ácida, y en el que la composición limpiadora primaria proporciona una solución de lavado con un pH de aproximadamente 10 o superior, la composición limpiadora secundaria proporciona una solución de lavado con un pH de 8 a 9,5 y la composición de acabado proporciona una solución de lavado con un pH de 5 o inferior.
3. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la composición limpiadora primaria tiene una reserva de alcalinidad en el intervalo de 10 g a 20 g NaOH/100 g de producto y preferiblemente comprende sales mejoradoras de la detergencia de carbonato y fosfato en una relación de 1:4 a 5:1, preferiblemente de 1:2 a 3:1.
4. Un producto según la reivindicación 3, en el que la sal de carbonato se selecciona de carbonatos, sesquicarbonatos, percarbonatos de metales alcalinos, y mezclas de los mismos, especialmente carbonato sódico.
5. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de limpieza primaria es una zona de limpieza enzimática, y en el que la composición limpiadora primaria comprende una enzima de detergencia y opcionalmente un aditivo reforzante de la detergencia y/o un tensioactivo.
6. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de limpieza secundaria es una zona blanqueadora, y en el que la composición limpiadora secundaria comprende un agente blanqueante y opcionalmente un aditivo reforzante de la detergencia.
7. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de limpieza primaria es una zona blanqueadora de oxígeno y la zona de limpieza secundaria es una zona blanqueadora de cloro.
8. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de acabado incluye una fuente de acidez seleccionada de ácidos aminofosfónicos y ácidos aminopolifosfónicos orgánicos, ácidos fosfónicos y ácidos polifosfónicos orgánicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos polisulfónicos y mezclas de los mismos.
9. Un producto según la reivindicación 8, en el que la fuente de acidez comprende un ácido policarboxílico preferiblemente ácido cítrico.
10. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de acabado está incluida dentro de al menos otra zona, preferiblemente la zona de limpieza secundaria o la zona de limpieza primaria.

11. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de limpieza secundaria está incluida dentro de al menos otra zona, preferiblemente la zona de limpieza primaria.
12. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de acabado está incluida dentro de la zona de limpieza secundaria, y la zona de limpieza secundaria está incluida dentro de la zona de limpieza primaria.
13. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:
- el disparador de limpieza primaria tiene una temperatura de disparo ( $T_{prim}$ ) de al menos 20 °C, preferiblemente al menos 25 °C y más preferiblemente al menos 28 °C con un retraso de disparo opcional ( $t_{prim}$ ) inferior a 4 min, preferiblemente inferior a 2;
  - el disparador de limpieza secundaria tiene una temperatura de disparo ( $T_{sec}$ ) inferior a 40 °C, preferiblemente inferior a 35 °C, más preferiblemente inferior a 30 °C y una temperatura de cebado de disparo ( $T'_{sec}$ ) de al menos 40 °C, preferiblemente al menos 45 °C, más preferiblemente al menos 48 °C; y
  - el disparador de acabado tiene una temperatura de disparo ( $T_{fin}$ ) de al menos 45 °C, preferiblemente al menos 48 °C, más preferiblemente al menos 50 °C con un retraso de disparo opcional ( $t_{fin}$ ) inferior a 1 min, preferiblemente inferior a 30 s.
14. Un producto según la reivindicación 14, en el que  $T'_{sec}$  es mayor que  $T_{prim}$  y  $T_{fin}$  es mayor o igual a  $T'_{sec}$ .
15. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, en el que los medios disparadores se seleccionan de películas con solubilidad dependiente de la temperatura, recubrimientos, materiales aglomerantes y mezclas de los mismos.
16. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de limpieza primaria está en forma de una bolsa, cápsula, pastilla o producto compacto, el disparador de limpieza primaria está en forma de una película y la composición limpiadora primaria está en forma de polvo, polvo comprimido, líquido, suspensión líquido-sólido, gel o pasta.
17. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de limpieza secundaria está en forma de una bolsa, cápsula, pastilla o producto compacto, el disparador de limpieza secundaria está en forma de una película y la composición limpiadora secundaria está en forma de polvo, polvo comprimido, líquido, suspensión líquido-sólido, gel o pasta.
18. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de acabado está en forma de una bolsa, cápsula, pastilla o producto compacto, el disparador de acabado está en forma de una película y la composición de acabado está en forma de polvo, polvo comprimido, líquido, suspensión líquido-sólido, gel o pasta.
19. Un proceso para elaborar el producto de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende las etapas de:
- fabricar una primera bolsa o cápsula que contiene la composición de acabado;
  - fabricar una segunda bolsa o cápsula que contiene la composición limpiadora secundaria y la primera bolsa formada en la etapa a; y
  - fabricar una tercera bolsa o cápsula que incluye la composición limpiadora primaria y la segunda bolsa o cápsula formada en la etapa b.
20. Un proceso para elaborar el producto detergente de la reivindicaciones 1 a 18, que comprende las etapas de:
- fabricar un producto compacto de polvo comprimido recubierto que contiene la composición de acabado;
  - fabricar una primera bolsa que contiene la composición limpiadora secundaria y el producto compacto de polvo comprimido recubierto formado en la etapa a; y
  - fabricar una segunda bolsa que incluye la composición limpiadora primaria y la primera bolsa formada en la etapa b.
21. Un método para limpiar utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería en un lavavajillas, usando el producto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
22. Un método según la reivindicación 21, en el que el producto para lavado de vajillas se coloca en el exterior del dispensador de lavado de vajillas antes del inicio del proceso del lavavajillas.

23. Un método para la eliminación de manchas de té de utensilios de cocina y vajilla, cubertería y cristalería, que comprende lavar los utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería en un lavavajillas en presencia del producto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.

5 24. Uso del producto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 en un lavavajillas para proporcionar un efecto mejorado de superficie-brillo sobre loza, vidrio y/o artículos de plástico.