

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 645**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06808444 .1**

96 Fecha de presentación: **07.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1948770**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2008**

54 Título: **Composición**

30 Prioridad:
07.11.2005 GB 0522658

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.08.2012

73 Titular/es:
**RECKITT BENCKISER N.V.
SIRIUSDREEF 14
2132 NZ HOOFDDORP, NL**

72 Inventor/es:
**PREUSCHEN, Judith y
WIEDEMANN, Ralf**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 386 645 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición

La invención se refiere a una composición de detergente para un lavavajillas.

5 En los últimos años, ha habido una tendencia creciente hacia composiciones detergentes más seguras y respetuosas con el medio ambiente. Esto ha llevado al desarrollo de agentes complejantes alternativos (adyuvantes de detergencia), que se usan en lugar de los adyuvantes de detergencia a base de fósforo de forma predominante. Los adyuvantes de detergencia de fosfonato pueden estar conectados con problemas de eutrofización.

10 Por otro lado, los fosfatos pueden unir iones de calcio y magnesio, pueden actuar como una fuente de alcalinidad para el detergente, se usan para tamponar el líquido de lavado en un lavavajillas por encima de un pH de 9 junto con otros productos químicos, tales como disilicato, metasilicatos y soda.

Los fosfonatos también son capaces de dispersar el carbonato de calcio existente en el líquido de lavado para evitar manchas en los vasos.

15 Por lo tanto, reemplazar los fosfatos en un detergente significa compensar al menos cuatro funciones diferentes en un detergente alcalino. (1) proporcionar alcalinidad; (2) capacidad tamponante, (3) formación de complejos de iones de magnesio y calcio; y (4) capacidad dispersante del carbonato de calcio.

El uso de agentes complejantes biodegradables más respetuoso con el medio ambiente, tales como ácido β-alaninadiacético (β-ADA) y ácido isoserinadiacético (ISDA) en detergentes se desvela en los documentos DE-A-3.829.847 y DE-A-4.036.695.

20 Sin embargo, estos compuestos tienen una baja acción complejante y únicamente un débil reemplazo para los adyuvantes de detergencia convencionales en la composición acabada.

25 Otros documentos que desvelan el uso de adyuvantes de detergencia biodegradable en composiciones de detergente incluyen el documento EP-A-550.087 que describe un adyuvante de detergencia biodegradable de oxidissucinato en composiciones de detergente, y el documento WO 97/23450 que describe un adyuvante de detergencia biodegradable de ácido cisteico monosuccínico en composiciones de detergente. Los documentos JP2000063894 y JP2001003089 desvelan un adyuvante de detergencia de ácido glutámico diacético en composiciones de detergente. El documento US 4132735 describe composiciones de detergente que comprenden adyuvantes de detergencia biodegradables de polímero acrilato. El documento WO 97/36990 describe composiciones de lavavajillas que comprenden un adyuvante de detergencia de fosfato y un ácido de amino tricarbóxico o sus complejos de sales O₂.

30 Un adyuvante de detergencia respetuoso con el medio ambiente diferente que se ha usado en formulaciones de detergente para lavavajillas son sales de ácido cítrico. Este tiene la ventaja de que estas sales son biodegradable y respetuosas con el medio ambiente. Sin embargo, el rendimiento del adyuvante de detergencia de las sales del ácido cítrico es muy inferior al de los adyuvantes de detergencia a base de fósforo. Además este escaso rendimiento está incluso más comprometido con el aumento de la temperatura: las sales del ácido cítrico muestran especialmente una escasa actividad por encima de 45 °C.

40 De hecho, los detergentes de lavavajillas propuestos hasta ahora que usan agentes complejantes respetuosos con el medio ambiente tienen la desventaja de que únicamente son eficaces en un pH relativamente alto. Con el fin de proporcionar este pH alto normalmente han de añadirse agentes de ajuste del pH a la composición. Estos agentes de ajuste del pH pueden actuar como un sistema tamponante adicional, pero pueden provocar problemas secundarios de formación de películas y manchas en los platos. Los ciclos de lavado repetidos también pueden conducir a la corrosión del vidrio y la máquina, y a la acumulación de cal, incluso en los platos.

Es un objeto de la invención obviar/mitigar los problemas que se han descrito anteriormente y/o ofrecer composiciones de detergente con beneficios de uso y/o ambientales.

45 De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición de detergente para lavavajillas de acuerdo con la reivindicación 1.

Las composiciones de detergente para lavavajillas de la invención producen líquidos de lavado con pH neutro. Para los fines de esta memoria descriptiva pH neutro se define como un pH de 5,5 a un pH de 7,8, y mucho más preferentemente un pH de 6 a un pH de 7,7, especialmente un pH de 7 a 7,6; cuando se disuelve 1:100 (p:p, composición: agua) en agua desionizada a 20 °C, medido usando un medidor de pH convencional.

50 Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones de acuerdo con la invención tienen excelentes propiedades. En particular se ha descubierto que los detergentes eliminan de forma eficaz restos de comida en combinación con la capacidad de prevenir o incluso eliminar la acumulación de precipitados formados por los iones de Ca y Mg; tal como la cal.

Además, se ha descubierto que las composiciones de la invención son particularmente buenas en la prevención de la deposición de la cal y en las propiedades de aclarado.

Además, se ha descubierto que ciertas composiciones de la invención tienen una ventaja sobre las composiciones de comparación que no son de la invención, en cuanto a su capacidad para formarse por prensado en cuerpos sólidos, tales como tabletas.

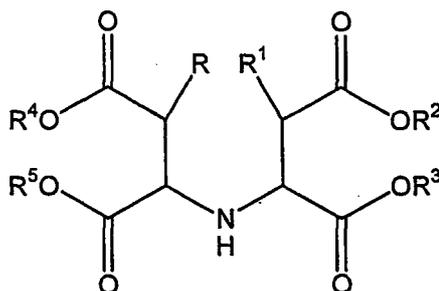
Preferentemente, la composición tiene un contenido de sólidos de más del 25%, preferentemente más del 50%.

Por ejemplo, la composición puede estar en forma de una tableta, barra, bola o pastilla. La composición puede tener una forma particulada, puede conformarse suelta o prensada o puede formarse por moldeo por inyección, por fundición o por extrusión. La composición puede encerrada en una envoltura soluble en agua, por ejemplo, de PVOH o un material celulósico. La composición puede ser un gel.

Preferentemente, el adyuvante de detergencia biodegradable fuerte está presente en la composición en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, preferentemente al menos el 0,5% en peso, más preferentemente al menos el 1% en peso, y mucho más preferentemente al menos el 4% en peso.

Preferentemente, el adyuvante de detergencia biodegradable fuerte está presente en la composición en una cantidad de hasta el 65% en peso, preferentemente hasta el 50% en peso, más preferentemente hasta el 30% en peso, y mucho más preferentemente hasta el 15% en peso.

El adyuvante de detergencia biodegradable fuerte es un compuesto a base de aminoácido o un compuesto a base de succinato. Los ejemplos preferidos de un compuesto a base de aminoácidos incluyen MGDA (ácido metil-glicina-diacético y sales del mismo) y ácido glutámico-N,N-diacético. Los compuestos de succinato preferidos se describen en el documento US-A-5.977.053 y tienen la fórmula



en la que

R, R¹, independientemente entre sí, representan H o OH, R², R³, R⁴, R⁵, independientemente entre sí, representan un catión, hidrógeno, iones de metales alcalinos e iones de amonio, teniendo los iones de amonio la fórmula general R⁶R⁷R⁸R⁹N⁺, y representando R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, independientemente entre sí, hidrógeno, radicales alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de C o radicales alquilo sustituidos con hidroxilo que tienen de 2 a 3 átomos de C. Un ejemplo preferido es iminosuccinato tetrasódico.

Se ha descubierto que las composiciones de la invención que contienen MGDA son particularmente adecuadas para formarse por prensado en cuerpos sólidos, tales como tabletas.

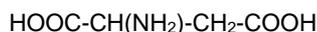
Preferentemente, está presente un adyuvante de detergencia secundario (o coadyuvante de detergencia) en la composición. Los adyuvantes de detergencia secundarios preferidos incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcial o completamente neutralizadas, ácidos policarboxílico monoméricos y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales, fosfatos y fosfonatos, y mezclas de dichas sustancias. Las sales preferidas de los compuestos que se han mencionado anteriormente son las sales de amonio y/o de metales alcalinos, es decir, las sales de litio, sódicas y potásicas, y particularmente las sales preferidas son las sales sódicas.

Se prefieren los adyuvantes de detergencia secundarios que son orgánicos.

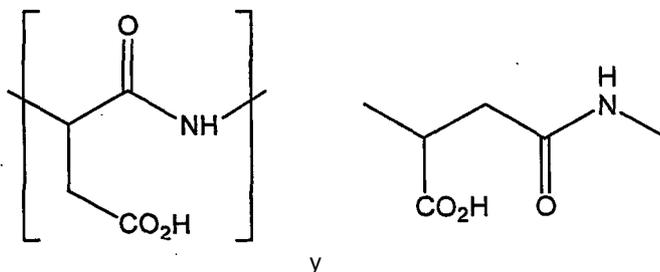
Ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que están en cada caso separados entre sí por, preferentemente, no más de dos átomos de carbono.

Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de ácido succínico, ácido malónico, ácido (etilenodioxo)diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, citrato soluble en agua. De forma correspondiente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, ácido cítrico.

Otro adyuvante de detergencia secundario específico para detergentes de lavavajillas que puede mencionarse es un polímero, obtenidos a partir de ácido aspártico



que contiene unidades monoméricas de la fórmula



5

y

Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero de ácido acrílico.

Otros adyuvantes de detergencia adecuados se desvelan en el documento WO 95/01416, al contenido del cual se hace referencia expresa por la presente.

10 Se da preferencia particular a un sistema adyuvante de detergencia de la sal de un ácido hidroxicarboxílico o de la mezcla de un ácido hidroxicarboxílico y la sal de un ácido hidroxicarboxílico. Tanto el ácido hidroxicarboxílico como la sal del ácido hidroxicarboxílico pueden reemplazarse completa o parcialmente por tripolifosfato.

Sin embargo, aunque pueden estar presentes adyuvantes de detergencia secundarios que contienen fósforo, en esta invención las composiciones preferidas no tienen compuestos que contengan fósforo.

15 El sistema adyuvante de detergencia preferentemente consiste en un ácido hidroxipolicarboxílico que contiene 2-4 grupos carboxilo (o sales inorgánicas ácidas), que pueden mezclarse con su sal para ajustar el pH. Se usa preferentemente ácido cítrico o una mezcla de citrato sódico con ácido cítrico. Para el ajuste del pH, que puede requerirse para proporcionar una composición dentro del intervalo definido en esta invención, son adecuadas mezclas que tienen una proporción mayor de ácido cítrico, por ejemplo, dependiendo de los demás constituyentes de la mezcla.

20 Se requiere al menos un polímero sulfonado para su uso en la presente invención. Los ejemplos preferidos incluyen copolímeros de $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9\text{R}^4-\text{SO}_3\text{X}$, en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son independientemente alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o hidrógeno, y X es hidrógeno o un metal alcalino con cualquier otra unidad monomérica adecuada, incluyendo ácido acrílico, fumárico, maleico, itacónico, aconítico, mesacónico, citracónico y metilenomalónico modificado o sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, alquileo, vinilmetil éter, estireno y cualquier
25 mezcla de los mismos. Otros monómeros sulfonados adecuados para su incorporación en (co)polímeros sulfonados son ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alisulfónico, ácido metalisulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propenon-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales solubles
30 en agua de los mismos.

También se describen polímeros sulfonados adecuados en el documento US 5308532 y en el documento WO 2005/090541.

35 El al menos un polímero sulfonado está presente preferentemente en la composición en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, preferentemente al menos el 0,5% en peso, más preferentemente al menos el 1% en peso, y mucho más preferentemente al menos el 3% en peso.

El al menos un polímero sulfonado está presente preferentemente en la composición en una cantidad de hasta el 40% en peso, preferentemente hasta el 25% en peso, más preferentemente hasta el 15% en peso, y mucho más preferentemente hasta el 10% en peso.

40 Se usan polímeros sulfonados en aplicaciones de detergentes como polímeros para dispersar compuestos de Ca-fosfato y prevenir su deposición. Para nuestra sorpresa, se ha descubierto que dan beneficios de limpieza en combinación incluso con las composiciones sin fósforo preferidas de la presente invención.

También puede estar presente un blanqueador en una composición de la invención.

Cuando está presente un blanqueador, está presente preferentemente en la composición en una cantidad de al menos el 1% en peso, más preferentemente al menos el 2% en peso, más preferentemente al menos el 4% en peso.

Cuando está presente un blanqueador, está presente preferentemente en la composición en una cantidad de hasta el 30% en peso, más preferentemente hasta el 20% en peso, y mucho más preferentemente hasta el 15% en peso.

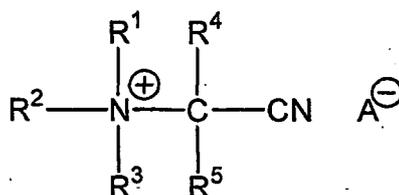
Más preferentemente, un blanqueador se selecciona entre perhidratos inorgánicos o perácidos orgánicos y las sales de los mismos.

- 5 Ejemplos de perhidratos inorgánicos son persulfatos, tales como peroximonopersulfato (KMPS). Los perboratos o percarbonatos no se excluyen, pero son menos favoritos. Los perhidratos inorgánicos son sales de metales normalmente alcalinos, tales como sales de litio, sódicas y potásicas, en particular, sales sódicas. Los perhidratos inorgánicos pueden estar presentes en el detergente en forma de sólidos cristalinos sin protección adicional. Sin embargo, para ciertos perhidratos, es ventajoso usarlos en forma de composiciones granulares dotadas con un revestimiento que proporciona a los productos granulares una vida más larga.
- 10

Puede estar presente un percarbonato, pero es menos preferido. Cuando está presente, el percarbonato preferido es percarbonato sódico de la fórmula $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Un percarbonato, cuando está presente, se usa preferentemente de forma revestida, para aumentar su estabilidad.

- 15 Los perácidos orgánicos incluyen todos los perácidos orgánicos que se usan tradicionalmente como blanqueadores, incluyendo, por ejemplo, ácido perbenzoico y ácidos peroxicarboxílico, tales como ácido mono- o diperoxiftálico, ácido 2-octildiperoxisuccínico, ácido diperoxidodecanodicarboxílico, ácido diperoxiázelaico y ácido imidoperoxicarboxílico y, opcionalmente, las sales de los mismos. Se prefiere especialmente ácido ftalimidoperhexanoico (PAP).

- 20 El detergente de lavavajillas de acuerdo con la invención y que contiene un blanqueador también puede comprender uno o más activadores blanqueadores. Estos se usan preferentemente en detergentes para ciclos de lavavajillas a temperaturas en el intervalo por debajo de 60 °C con el fin de conseguir una acción blanqueadora adecuada. Particularmente, los ejemplos adecuados son compuestos N- y O-acilo, tales como aminas aciladas, glicolurilos acilados o compuestos de azúcar acilados. Se da preferencia a pentaacetilglucosa (PAG) y tetraacetilglicolurilo (TAGU). También son favoritos compuestos de amonio nitrilo de fórmula 1 a continuación:



- 25 en la que R^1 , R^2 , y R^3 son los mismos o diferentes y pueden ser grupos alquilo C1-24, alquenoilo C2-24 o alquilo C2-4-C1-4 lineales o ramificados, o bencilo sustituido o sin sustituir; o en la que R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno forman una estructura de anillo. Sin embargo, otros activadores blanqueadores adecuados son complejos de metales catalíticamente activos y, preferentemente, complejos de metales de transición. Otros activadores blanqueadores adecuados se desvelan en el documento WO 95/01416 (diversas clases químicas) y en el documento EP-A-1 209 221 (cetonas de azúcar cíclicas).
- 30

Normalmente, la composición de detergente comprende otros componentes de detergente para lavavajillas convencionales.

- 35 Por ejemplo, la composición puede contener agentes tensioactivos, tales como agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o mezclas de los mismos. Muchos de dichos tensioactivos se describen en Kirk Othmer's Enciclopedia of Chemical Technology, 3ª Ed., Vol. 22, págs. 360-379, "Surfactants and Detergent Systems", incorporado por referencia en el presente documento. En general, se prefieren tensioactivos de blanqueadores estables.

- 40 Una clase posible de tensioactivos no iónicos son tensioactivos no iónicos etoxilados preparados por la reacción de un monohidroxi alcohol o alquifenol con 6 a 20 átomos de carbono con preferentemente al menos 12 moles, particularmente preferido al menos 16 moles, y todavía más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquifenol.

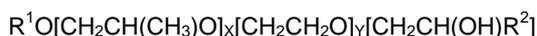
- 45 Los tensioactivos no iónicos particularmente preferidos son los no iónicos de un alcohol graso de cadena lineal con 16-20 átomos de carbono y al menos 12 moles, particularmente preferido al menos 16 y aún más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, los tensioactivos no iónicos comprenden adicionalmente unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente, estas unidades de PO constituyen hasta el 25% en peso, preferentemente hasta el 20% en peso y aún más preferentemente hasta el 15% en peso del peso molecular

total del tensioactivo no iónico. Tensioactivos particularmente preferidos son alcoholes o alquifenoles monohidroxi etoxilados, que comprenden adicionalmente unidades de copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La porción de alcohol o alquifenol de dichos tensioactivos constituye más del 30%, preferentemente más del 50%, más preferentemente más del 70% en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico.

- 5 Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen copolímeros de bloque inversos de polioxietileno y polioxipropileno y copolímeros de bloque de polioxietileno y polioxipropileno iniciados con trimetilolpropano.

Otra clase preferida de tensioactivo no iónico puede describirse por la fórmula:



- 10 en la que R^1 representa un grupo hidrocarburo alifático de cadena lineal o ramificada con 4-18 átomos de carbono o mezclas del mismo, R^2 representa un resto hidrocarburo alifático de cadena lineal o ramificada con 2-26 átomos de carbono o mezclas del mismo, x es un valor entre 0,5 y 1,5 y y es un valor de al menos 15.

Otro grupo de tensioactivos no iónicos preferidos son los no iónicos polioxialquilados de protección terminal de fórmula:



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

- 25 Como se ha descrito anteriormente, en el caso de $x > 2$, cada R^3 en la fórmula puede ser diferente. Por ejemplo, cuando $x = 3$, el grupo R^3 puede seleccionarse para constituir unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 =$ metilo) que pueden usarse en cada orden individual, por ejemplo, (PO)(EO)(EO), (EO) (PO) (EO), (EO) (EO) (PO), (EO) (EO) (EO), (EO) (EO) (PO), (PO) (EO) (EO) y (PO) (EO) (PO). El valor 3 para x es sólo un ejemplo y pueden seleccionarse valores mayores por lo que puede surgir un mayor número de variaciones de unidades (EO) o (PO).

- 30 Alcoholes polioxialquilados de protección terminal particularmente preferidos de la fórmula anterior son aquellos en los que $k = 1$ y $j = 1$ originan moléculas de fórmula simplificada:



El uso de mezclas de tensioactivos no iónicos diferentes es adecuado en el contexto de la presente invención, por ejemplo, mezclas de alcoholes alcoxilados y alcoholes alcoxilados que contienen un grupo hidroxilo.

- 35 Otros tensioactivos adecuados se desvelan en el documento WO 95/01416, al contenido del cual se hace referencia expresa por la presente.

El detergente para lavavajillas de acuerdo con la invención también puede comprender uno o más agentes de control de espuma. Los agentes de control de espuma adecuados para este fin son todos aquellos usados en este campo, tales como, por ejemplo, siliconas y aceite de parafina.

- 40 Los agentes de control de espuma están presentes preferentemente en el detergente para lavavajillas de acuerdo con la invención en cantidades de menos del 5% en peso del peso total del detergente.

- 45 El detergente para lavavajillas de acuerdo con la invención también puede comprender una fuente de acidez o una fuente de alcalinidad, para obtener el pH deseado, en la disolución. Una fuente de acidez puede ser adecuadamente cualquiera de los componentes que se han mencionado anteriormente, que son ácidos; por ejemplo ácidos policarboxílicos. Una fuente de alcalinidad puede ser adecuadamente cualquiera de los componentes que se han mencionado anteriormente, que son básicos; por ejemplo cualquier sal de una base fuerte y un ácido débil. Sin embargo, pueden estar presentes ácidos o bases adicionales. En el caso de composiciones alcalinas los silicatos pueden ser aditivos adecuados. Los silicatos preferidos son silicatos sódicos, tales como disilicato sódico, metasilicato sódico y filosilicatos cristalinos.

- 50 El detergente para lavavajillas de acuerdo con la invención también puede comprender un inhibidor de la corrosión de plata/cobre. Este término incluye agentes que pretenden prevenir o reducir el deslustre de los metales no ferrosos, en particular de la plata y el cobre. Inhibidores de la corrosión de plata/cobre preferidos son benzotriazol o bis-benzotriazol y derivados sustituidos de los mismos.

Otros agentes adecuados son sustancias redox-activas orgánicas y/o inorgánicas y aceite de parafina.

Los derivados de benzotriazol son aquellos compuestos en los que los sitios de sustitución disponibles en el anillo aromático están parcial o completamente sustituidos. Los sustituyentes adecuados son grupos alquilo C₁₋₂₀ de cadena lineal o ramificada, e hidroxilo, tio, fenilo o halógeno, tal como flúor, cloro, bromo y yodo. Un benzotriazol sustituido preferido es toliltriazol.

Bis-benzotriazoles adecuados son aquellos en los que cada uno de los grupos benzotriazol está unido en la posición 6 por un grupo X, en el que X puede ser un enlace, un grupo alquileo de cadena lineal que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C₁₋₄ y preferentemente tiene 1-6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que tiene al menos 5 átomos de carbono, un grupo carbonilo, un grupo sulfurilo, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre. Los anillos aromáticos de los bis-benzotriazoles pueden estar sustituidos como se ha definido anteriormente para benzotriazol.

Las sustancias redox-activas orgánicas adecuadas son, por ejemplo, ácido ascórbico, indol, metionina, una N-mono-(alquil C_{1-C4})glicina, una N,N-di-(alquil C_{1-C4})glicina, 2-fenilglicina o un compuesto acoplador y/o desarrollador seleccionado entre el grupo que consiste en diaminopiridinas, aminohidroxipiridinas, dihidroxipiridinas, hidrazonas heterocíclicas, aminohidroxipirimidinas, dihidroxipirimidinas, tetraaminopirimidinas, triaminohidroxipirimidinas, diaminodihidroxipirimidinas, dihidroxinaftalenos, naftoles, pirazolones, hidroxiquinolinas, aminoquinolinas, de aminas aromáticas primarias que, en la posición orto, meta o para, tienen otro grupo hidroxilo o amino que está libre o está sustituido con grupos alquilo C_{1-C4} o hidroxialquilo C_{2-C4}, y de di- o trihidroxibencenos.

Las sustancias redox-activas inorgánicas adecuadas son, por ejemplo, sales de metales y/o complejos metálicos elegidos entre el grupo que consiste en sales y/o complejos de manganeso, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, estando los metales en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI.

Las sales metálicas y/o complejos metálicos particularmente adecuados se seleccionan entre el grupo que consiste en MnSO₄, citrato de Mn (II), estearato de Mn (II), acetilacetato de Mn (II), [1-hidroxietano-1,1-difosfonato] de Mn (II), V₂O₅, V₂O₄, VO₂, TiOSO₄, K₂TiF₆, K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂ y Ce(NO₃)₃.

Las sustancias redox-activas orgánicas e inorgánicas que son adecuadas como inhibidores de la corrosión de plata/cobre también se mencionan en los documentos WO 94/26860 y WO 94/26859, al contenido de los cuales se hace referencia por la presente.

Los aceites de parafina adecuados son hidrocarburos alifáticos predominantemente ramificados que tienen varios átomos de carbono en el intervalo de 20 a 50. Se da preferencia al aceite de parafina seleccionado entre especies C₂₅₋₄₅ de cadena predominantemente ramificada que tienen una proporción de hidrocarburos cíclicos a no cíclicos de 1:10 a 2:1, preferentemente de 1:5 a 1:1.

Si está presente un inhibidor de corrosión de plata/cobre en el detergente para lavavajillas de acuerdo con la invención, está presente preferentemente en una cantidad del 0,01 al 5% en peso, particularmente preferentemente en una cantidad del 0,1 al 2% en peso, del peso total.

Otros aditivos habituales son, por ejemplo, tintes y perfumes y opcionalmente en el caso de productos líquidos, conservantes, ejemplos adecuados de los cuales son compuestos basados en isotiazolinona.

La composición preferentemente comprende una o más enzimas, seleccionadas preferentemente entre enzimas de proteasa, lipasa, amilasa, celulasa y peroxidasa. Dichas enzimas están disponibles en el mercado y se venden, por ejemplo, bajo las marcas registradas Esperase, Alcalase y Savinase de Nova Industries A/S y Maxatase de International Bio-synthetics, Inc. De forma deseable, la enzima o las enzimas están presentes en la composición en una cantidad del 0,01 al 3% en peso, especialmente del 0,01 al 2% en peso (presente una o más enzimas activas).

La composición se describe con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Capacidad de dispersión de agentes complejantes

Procedimiento: Determinación de capacidad de dispersión de carbonato cálcico

1. Disolver 1 g de producto (= adyuvante de detergencia) en 100 ml de agua desionizada.
2. Neutralizar, si es necesario, con NaOH 1 M.
3. Añadir 10 ml de una solución al 10% de Na₂CO₃
4. Ajustar el pH a 10 con NaOH o HCl, según se requiera.
5. Mantener el pH y la temperatura constantes durante la titulación.
6. Titular con una solución 0,25 M de acetato cálcico hasta que la solución se vuelva turbia.

Este procedimiento es de acuerdo con el artículo científico de F. Richter y E.W. Winkler, publicado en Tenside Detergent, 1987, 4, págs. 213-216.

Adyuvante de detergencia	de	Capacidad de dispersión de CaCO ₃ en mg/g de adyuvante de detergencia a 25 °C		Capacidad tamponante
STPP (Benchmark)		252	240	SÍ
MGDA		344	259	NO
Dissolvine		250	234	NO
IDS		227	130	NO
Citrato trisódico		158	31	NO
MGDA: (Ácido metil glicina-N,N-diacético), sal sódica, Trilon M™ de BASF. Dissolvine™: (Ácido N,N-diacético-glutámico), sal sódica, de Akzo Nobel. IDS: Iminodisuccinato, sal sódica, Baypure CX 100™ de Lanxess.				

Todos los valores de dispersión se midieron a pH 10.

- 5 Puede observarse a partir de los resultados que MGDA y Dissolvine son tan buenos o mejores que el fosfato con respecto a la capacidad de dispersión a temperatura ambiente y a 50 °C (temperatura del ciclo del lavavajillas).

IDS es un poco menos eficaz a pH 10.

El citrato no puede compensar todo el STPP, ya que no puede dispersar el carbonato de calcio a 50 °C.

En general, esta medición proporciona una indicación de que el citrato no puede reemplazar STPP, pero puede actuar como un material base para una formulación de detergente para lavavajillas.

- 10 El citrato ha de combinarse con un material que muestra un comportamiento menos sensible a la temperatura, tal como Dissolvine, MGDA o IDS.
La capacidad tamponante tampón que falta se puede compensar mediante la formulación de una base de citrato y su forma de ácido.

Ejemplos de Formulación

- 15 Se preparó una formulación base (polvo) como se indica a continuación.

Componente	% en peso
Adyuvante de detergencia Biodegradable Fuerte	5,0
Citrato sódico	69,8
Ácido cítrico	2,0
Blanqueador PAP	7,0
Amilasa* ¹	0,4
Proteasa* ²	1,1
Polímero sulfonado* ³	5,0
PEG 6000	2,0
PEG 1500	7,0
Tensioactivo* ⁴	0,5
BETA	0,1
Perfume	0,1
* ¹ Duramil™ * ² Properase™ * ³ Copolímero de ácido poliacrílico sulfonado El Acusol 587™, Acusol 588™ o Alcolguard 4080™ pueden estar sustituidos. * ⁴ Alcohol graso C16-18 3EO-3PO	

Para la formulación 1, el adyuvante de detergencia era MGDA, suministrado como Trilon M™ de BASF. Para la

formulación 2, el adyuvante de detergencia era (ácido N,N-diacético-glutámico), suministrado como Dissolvine™ de Akzo Nobel. Para la formulación 3, el adyuvante de detergencia era Imino-disuccinato, suministrado como Baypure CX 100™ de Lanxess. La formulación 4 tiene únicamente citrato sódico al 75% como adyuvante de detergencia.

5 Todas las formulaciones tienen un pH de 7,5. Se añadieron o quitaron menores cantidades de ácido cítrico del valor del 2% en peso con el fin de conseguir el valor del pH.

Ejemplos de aplicación

10 La capacidad adyuvante de detergencia (y otras capacidades de limpieza) se ensayó en una máquina lavavajillas Miele 651 usando un ciclo Normal a 50 °C, de acuerdo con el procedimiento IKW. En cada caso, se añadieron 20 g del polvo a la cámara de dosificación del lavavajillas. La dureza del agua era de 21 °gH. Los resultados (proporcionados en la Tabla 1) se expresan en una escala de 1-10 (1 siendo la peor y 10 siendo la mejor).

Tabla 1

Mancha	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
Blanqueable (Té)	7,5	7,6	7,0	5,9
Almidón - secado sobre copos de avena	8,0	7,8	7,5	7,5
Almidón - secado sobre una mezcla de almidón	9,3	9,6	9,8	9,4
Proteína - secado sobre carne picada	6,7	6,5	5,7	6,7
Quemada (leche)	5,9	6,1	5,9	5,8
	Med. 7,4	Med. 7,5	Med. 7,1	Med. 7,0

Estos resultados muestran que los adyuvantes de detergencia biodegradables fuertes proporcionan excelentes resultados de limpieza incluso a un pH de 7,5.

15 Para aumentar el rendimiento del blanqueador y la proteasa puede aumentarse la concentración de los componentes.

20 En detalle, se descubrió que eran mucho mejores los resultados en manchas de té, con las formulaciones de la invención en comparación con la formulación conocida, la formulación 4. Esto se debe probablemente a mejores propiedades de dispersión de CaCO₃ de adyuvantes de detergencia orgánicos fuertes con el citrato puro de la formulación 4. En otros ensayos los resultados eran generalmente buenos, para las cuatro formulaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de detergente para lavavajillas que comprende un adyuvante de detergencia biodegradable fuerte y al menos un polímero sulfonado, en la que dicha composición está adaptada, en uso, para producir un líquido de lavado con pH neutro, es decir, un pH de 5,5 a 7,8 cuando se disuelve 1:100 (p:p, composición: agua) en agua desionizada a 20 °C, medido usando a medidor de pH convencional, y en la que el adyuvante de detergencia biodegradable fuerte es un compuesto a base de aminoácido o un compuesto a base de ácido succínico.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero sulfonado es un polímero o copolímero que incluye, como uno o la unidad monomérica, un compuesto de fórmula
- $$\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8\text{R}^4-\text{SO}_3\text{X}$$
- 10 en la que R¹, R², R³, R⁴ son independientemente alquilo de 1 a 6 carbonos o hidrógeno, y X es hidrógeno o un metal alcalino.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero sulfonado, incluye, como uno o la unidad monomérica, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico.
- 15 4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero sulfonado está presente en una cantidad del 0,5% en peso hasta el 40% en peso.
5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el adyuvante de detergencia biodegradable fuerte está presente en la composición en una cantidad del 0,1% en peso al 65% en peso.
- 20 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto a base de aminoácido está seleccionado entre ácido metil-glicina-diacético, y sales del mismo y ácido glutámico-N,N-diacético y sales del mismo.
7. Una composición de acuerdo con en cualquier reivindicación anterior, en la que la composición comprende un adyuvante de detergencia secundario seleccionado entre homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcial o completamente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales, y entre fosfatos y fosfonatos; incluyendo mezclas de cualquiera de dichas sustancias.
- 25 8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el adyuvante de detergencia secundario es orgánico.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la composición comprende ácido polihidroxicarboxílico que contiene 2-4 grupos carboxilo o una sal del mismo; preferentemente sin adyuvante de detergencia secundario inorgánico.
- 30 10. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende blanqueador, en la que el blanqueador está seleccionado entre al menos uno de: un perhidrato inorgánico; un perácido orgánico; y/o sales de los mismos.
11. Una composición de detergente para lavavajillas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición se proporciona sin compuesto o compuestos que contengan fósforo.