

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 810**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2012 PCT/GB2012/051030**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12153143**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012 E 12722479 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2707473**

54 Título: **Composición mejorada**

30 Prioridad:
12.05.2011 GB 201107885

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2017

73 Titular/es:
**RECKITT BENCKISER FINISH B.V. (100.0%)
Siriusdreef 14
2132 WT Hoofddorp, NL**

72 Inventor/es:
**GRAF, NICOLE y
HAHN, KARLHEINZ ULRICH GERHARD**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 602 810 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 mejorada

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición mejorada para su uso en la protección de materiales inorgánicos no metálicos, tales como artículos de vidrio en un lavavajillas automático, preferentemente un procedimiento de lavado de vajillas.

Antecedentes

10 El problema de la corrosión de los elementos inorgánicos no metálicos, tales como artículos de vidrio, materiales de cerámica y esmalte, cuando se someten a procedimientos de lavado automático de vajillas está bien reconocido en la técnica. Por ejemplo, se ha propuesto que el problema de la corrosión de los artículos de vidrio es el resultado de dos fenómenos separados. En primer lugar, se ha sugerido que la corrosión se debe a una fuga de minerales de la red cristalina, acompañada de la hidrólisis de la red de silicato. En segundo lugar, se propone que el material de silicato se libera entonces desde el vidrio.

15 Estos fenómenos pueden causar daños en los artículos de vidrio después de varios ciclos separados de lavado. El daño puede incluir enturbiamiento, arañazos, rayas y otros efectos de decoloración/perjudiciales.

Los materiales de silicato se han propuesto como agentes que son eficaces en la prevención de la liberación de los materiales por la composición de vidrio. Sin embargo, el uso de compuestos de silicato puede tener efectos secundarios perjudiciales, tales como la tendencia a aumentar la separación del material de silicato en la superficie del vidrio.

20 Una solución adicional ha sido usar metales, tales como el zinc, ya sea en forma metálica (tal como se describe en la patente de EE. UU. n.º 3.677.820) o en forma de compuestos. El uso de compuestos solubles de zinc en la prevención de la corrosión de los artículos de vidrio en un lavavajillas se describe en, por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 3.255.117.

25 Las patentes europeas EP-A-0 383 480, EP-A-0 383 482 y EP-A-0 387 997 describen el uso de compuestos insolubles en agua incluyendo silicato de zinc, carbonato de zinc, carbonato básico de zinc ($Zn_2(OH)_2CO_3$), hidróxido de zinc, oxalato de zinc, monofosfato de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$) y pirofosfato de zinc ($Zn_2P_2O_7$) para este propósito.

El bismuto se ha usado como aditivo para ayudar a la prevención de la corrosión de artículos de vidrio esmaltado. Por ejemplo, el documento BE 860180 describe el uso de bismuto para evitar el daño de artículos decorados, esmaltados.

30 El valor del bismuto en este propósito ha disminuido por los efectos perjudiciales que el uso del compuesto de bismuto tiene sobre otros componentes del procedimiento de lavado o la composición detergente. En los compuestos de bismuto solubles pueden causar la formación de manchas sobre los artículos de cocina, por ejemplo, artículos de vidrio y cubiertos que entran en contacto con estos compuestos. Por estas razones, se ha evitado el uso de bismuto en solitario como un protector del esmalte, aunque se ha descubierto que una combinación de zinc y bismuto aborda este problema (véase el documento WO-A-04/106476).

Sin embargo, se ha encontrado que el uso de compuestos de metales pesados en algunas circunstancias reducen el rendimiento de blanqueo de una composición para lavavajillas sobre manchas blanqueables tales como manchas de té. Además, por razones medioambientales, cada vez es más deseable limitar (y especialmente evitar) el uso de metales pesados en las formulaciones de detergentes.

40 El documento WO2010/020765 propone una solución a este problema de erosión de artículos de vidrio y de mesa que no requiere el uso de metales pesados. Este documento, divulga que las polialquileniminas eran aditivos altamente eficaces para la prevención de la corrosión de artículos inorgánicos no metálicos en lavavajillas automáticos.

45 Sin embargo, además de esto, desde entonces se ha descubierto que aunque las polialquileniminas mejoran la protección contra la corrosión, se ha descubierto de forma inesperada que su uso causa mal rendimiento de aclarado. Esto conduce a manchas poco atractivas en los artículos de vidrio.

Se divulga un polímero anfótero para reducir las manchas en lavavajillas automáticos en el documento FR2796391.

El objeto de la presente invención es superar los malos rendimientos de aclarado que acompañan al uso de formulaciones de polialquilenimina.

50 Declaración de la invención

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición como se define en la reivindicación

1.

De acuerdo con un modo de realización, el peso molecular promedio en número de la polialquilenimina y/o sal o derivado de la misma está en el intervalo de 100 a 5.000.000.

5 De acuerdo con otro modo de realización, el al menos un polímero anfótero es un copolímero de ácido acrílico y acrilamida de amonio cuaternizado.

De acuerdo con otro modo de realización, el al menos un polímero anfótero se produce por Rhodia y se vende bajo el nombre comercial Mirapol Surf S en polvo libre de P.

10 De acuerdo con un modo de realización de la presente invención, la composición usada es una composición de lavavajillas automático que comprende la polialquilenimina y/o sal o derivado de la misma en una cantidad de un 0,0001 % en peso a un 50 % en peso de la composición.

Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto que los problemas de aclarado de las composiciones, causados por la presencia de las polialquileniminas, se pueden mejorar por la adición de un polímero anfótero.

El polímero anfótero es un polímero hidrófilo.

15 La protección de los artículos inorgánicos no metálicos, tales como artículos de vidrio, cerámica y esmalte, como se demuestra en el documento WO2010/020765, no se ve afectada por la adición del polímero anfótero a la formulación de detergente que contiene polialquilenimina.

20 El polímero es un polímero de amina-funcional de ácido acrílico de base acuosa. Un ejemplo de dicho polímero es un copolímero de ácido acrílico y acrilamida de amonio cuaternizado. Los polímeros hidrófilos adecuados para su inclusión en la composición de la invención se describen en la patente de EE. UU. n.º 6.569.261, 6.593.288, 6.703.358 y 6.767.410.

25 Estos documentos de patente describen copolímeros solubles en agua o dispersables en agua que incluyen, en forma de unidades polimerizadas (1), al menos un monómero de amina-funcional (2), al menos un monómero hidrófilo con un carácter ácido y, opcionalmente, al menos un monómero hidrófilo con insaturación etilénica y con una carga neutra (3). Los copolímeros incluyen copolímeros de ácido y acrilamida de amonio cuaternizado. Se apreciará que la selección de materiales y estructuras relevantes apropiadas respecto al polímero debe estar dirigida en más detalle por los contenidos de estos documentos de patente. Un copolímero preferido del tipo anterior se produce por Rhodia y se vende bajo el nombre comercial MIRAPOL SURF S, en particular, el que se vende bajo el nombre comercial MIRAPOL SURF S en polvo libre de P.

30 El polímero anfótero se usa preferentemente en un ciclo de lavado o de aclarado en un lavavajillas automático en una cantidad de 0,01 mg a 10 g, más preferentemente de 0,05 mg a 5 g, más preferentemente de 0,1 mg a 1 g y lo más preferentemente de 0,5 mg a 100 g por ciclo de lavado o aclarado.

También es posible usar el polímero anfótero tanto en el ciclo de lavado como en el de aclarado de un lavavajillas automático.

35 Las composiciones de la presente invención pueden incluir el polímero anfótero de un 0,001 a un 90 % en peso, preferentemente de un 0,005 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 10 % en peso.

40 El término polialquilenimina, como se usa en el presente documento, abarca cualquier alquilenimina que comprende 2 o más unidades de repetición de alquilenimina y, por tanto, se incluyen oligómeros dentro del término. Típicamente, la polialquilenimina comprenderá de 2 a 50.000 unidades de repetición de alquilenimina, preferentemente de 10 a 25.000, tal como de 50 a 10.000.

A menos que se establezca o se requiera por el contexto de otro modo, todos los porcentajes en el presente documento se dan como porcentajes en peso basados en el peso total de la composición. Referencias en el presente documento a "polialquilenimina(s)" incluyen referencias a las sales y/o derivados de las mismas. Referencias a "polímero(s) anfótero(s)" incluyen referencias a las sales y/o derivados de los mismos.

45 La polialquilenimina y/o sales o derivados de la misma se usa en una cantidad eficaz para proporcionar los efectos de protección contra la corrosión mencionados anteriormente durante un ciclo de lavado o aclarado. La polialquilenimina se usa preferentemente en un ciclo de lavado o de aclarado en un lavavajillas automático en una cantidad de 0,01 mg a 10 g, más preferentemente de 0,05 mg a 5 g, más preferentemente de 0,1 mg a 1 g y lo más preferentemente de 0,5 mg a 100 mg por ciclo de lavado o aclarado. También es posible usar la polialquilenimina tanto en el ciclo de lavado como en el de aclarado de un lavavajillas automático.

50 La polialquilenimina y el polímero anfótero son parte de una formulación de detergente. La formulación de detergente puede ser cualquier formulación de detergente común del tipo habitualmente empleado con lavavajillas

automáticos. La formulación puede comprender una formulación líquida, en gel, en polvo o en pastillas que pueden estar al menos parcialmente rellenas o cargadas dentro de una bolsa soluble en agua. Asimismo se puede usar un recubrimiento para recubrir al menos una parte de la formulación. La formulación de detergente de monodosis puede estar subdividida con diferentes porciones separadas entre sí.

5 Cuando la formulación es un líquido/gel, en general, la polialquilenimina y el polímero anfótero están presentes en solución en el líquido/gel. Sin embargo, también se contempla tener la polialquilenimina y/o el polímero anfótero presentes en el líquido/gel en forma de una sal/compuesto sólido insoluble de modo que la polialquilenimina y/o polímero anfótero puedan comprender una partícula suspendida (por ejemplo, tal como una "mota" típicamente encontrada en estas formulaciones). Para composiciones que tienen un recubrimiento o bolsa soluble en agua se
10 contempla tener la polialquilenimina y/o el polímero anfótero como parte de la composición de recubrimiento/bolsa.

La formulación de detergente comprende, normalmente, otros componentes que se encuentran típicamente en formulaciones de detergentes de lavavajillas. A este respecto, la formulación de detergente típicamente comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que comprende tensioactivos (no iónicos, aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos), coadyuvantes de detergencia, enzimas, supresores de espuma, blanqueadores, activadores de
15 blanqueo, espesantes, perfumes, colorantes, inhibidores de la corrosión.

La polialquilenimina y el polímero anfótero están presentes en una composición de detergente de lavavajillas automático (ADW). La polialquilenimina comprende preferentemente de un 0,0001 % en peso a un 50 % en peso de la composición detergente, más preferentemente de un 0,0005 % en peso a un 5 % en peso y lo más preferentemente de un 0,001 % en peso a un 1 % en peso de la composición de detergente de lavavajillas (por
20 ejemplo, 10 mg para una pastilla de 20 g).

La composición de detergente ADW puede tener un pH de 6-12. La composición de detergente puede ser neutra con un pH de 6-8 o una formulación alcalina con un pH de 8 a 12, preferentemente entre 9 y 11.

La composición de detergente ADW puede estar libre de fosfato.

25 Las polialquilenimas están disponibles comercialmente de diferentes proveedores bajo diversos nombres comerciales, por ejemplo, Lugalvan™ P (de BASF) y Lupasol™ BASF. Se sabe que las polialquilenimas tienen un intervalo muy amplio de pesos moleculares promedio, desde aproximadamente 100 hasta varios millones, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000.000, lo más preferentemente de aproximadamente 250 a 1.000.000, tal como de aproximadamente 400 a aproximadamente 100.000. Estos polímeros pueden ser lineales, ramificados o de extremo cubierto.

30 Los capuchones finales adecuados incluyen alquilendiaminas tales como alquilendiaminas C₂-C₅, por ejemplo, etilendiaminas. Los polímeros se pueden derivatizar, por ejemplo, por alcoxilación, etoxilación, propoxilación protonada y se pueden proveer con o sin un contraión.

Si está presente un contraión, se puede usar cualquier contraión adecuado.

35 Si se usa un contraión que se sabe que tiene efectos negativos en el procedimiento de lavado, por ejemplo, cloruro, el contraión cloruro está presente preferentemente en el procedimiento de lavado de vajillas a una concentración de menos de 200 mg/litro de licor de lavado de vajillas, más preferentemente a menos de 100 mg/litro, lo más preferentemente menos de 50 mg/litro para evitar la oxidación, el picado u otros tipos de corrosión en el acero inoxidable, por ejemplo, los cubiertos.

40 Las polialquilenimas disponibles comercialmente comunes están habitualmente disponibles como una mezcla de preparado de una o más de las especies anteriores. Puede estar presente un disolvente, tal como agua. Una cualquiera de estas especies sería adecuada para su uso en la presente invención.

La invención se demuestra mediante el siguiente ejemplo no limitante.

Resultados experimentales

45 La siguiente composición de base A se utilizó en las pruebas de aclarado para determinar los niveles de formación de manchas.

Componentes de la composición A	% en peso
Tripolifosfato de sodio	45,0
Carbonato de sodio	24,0
Bicarbonato de sodio	3,0
Ácido cítrico	1,0

Componentes de la composición A	% en peso
Celulosa	1,0
Lactosa	1,0
Disilicato de sodio	3,0
Polietilenglicol (PEG)	7,0
Percarbonato de sodio	10,0
TAED	2,0
Proteasa	0,9
Amilasa	0,4
Tensioactivo no iónico	1,0
Benzotriazol	0,2
Perfume + colorante	0,5

Datos de evaluación de la prueba de aclarado

	Composición A 20 gramos solamente	Composición A 20 g + Lupasol™ 15 mg	Composición 20 g Lupasol™ 15 mg + Mirapol Surf S (en polvo libre de P)™ 50 mg
Experimentos	Resultados de la puntuación de formación de manchas		
Vasos largos	5,7	4,0	5,0
Vasos de whisky	6,0	4,0	5,5
Cuchillos Ventura	4,3	4,7	4,8
Platos de porcelana	4,9	4,1	4,6
Platos de plástico de melamina	4,4	4,0	4,0
Cuenco PP	3,3	3,0	4,0

La composición de base A se sometió a prueba en sí misma, con una polialquilenimina (Lupasol™) y en combinación con una polialquilenimina (Lupasol™) y también un polímero anfótero (Mirapol Surf S (en polvo libre de P)™).

- 5 Los resultados muestran que la adición de un polímero anfótero mejora el rendimiento de formación de manchas de la combinación de la composición de detergente con la polialquilenimina.

La protección de los artículos de vidrio se mantuvo con la adición del polímero anfótero.

Detalles del procedimiento de la prueba de aclarado

Procedimiento de prueba: R206V1

- 10 Máquina: Bosch SGS058M02EU/36

Programa: Eco 50 °C + velocidad variada (función n.º 3 en 1)

Dureza del agua: 21 °GH

Evaluadores: 1 persona formada.

ES 2 602 810 T3

Puntuaciones de formación de manchas

Puntuación	Resultado
10	Sin rayas ni manchas
9	Unas pocas rayas no importantes y/o unas pocas manchas pequeñas
8	Algunas rayas no importantes y/o algunas manchas pequeñas
7	Varias rayas no importantes y/o unas pocas manchas de tamaño medio
6	Algunas rayas moderadas y/o manchas de tamaño medio
5	Rayas moderadas y/o unas pocas manchas grandes
4	Algunas rayas fuertes y/o muchas manchas grandes
3	Rayas fuertes y/o muchas manchas grandes
2	Rayas muy fuertes y/o numerosas manchas grandes
1	Toda la superficie está cubierta con rayas muy fuertes y/o manchas

REIVINDICACIONES

1. Una composición de detergente de lavavajillas automático, que comprende:
 - una polialquilenimina y/o una sal o derivado de la misma, en la que la polialquilenimina comprende una polietilenimina; y
- 5 - al menos un polímero anfótero, en la que el al menos un polímero anfótero es un polímero hidrófilo, en la que el polímero hidrófilo es un polímero de amina-funcional de ácido acrílico de base acuosa.
2. La composición de detergente de lavavajillas automático de la reivindicación 1, en la que la composición comprende la polialquilenimina en una cantidad de un 0,0001 % en peso a un 50 % en peso de la composición y el polímero anfótero en una cantidad de un 0,0001 % en peso a un 50 % en peso de la composición.
- 10 3. La composición de detergente de lavavajillas automático de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el peso molecular promedio en número de la polialquilenimina está en el intervalo de 100 a 5.000.000.
4. La composición de detergente de lavavajillas automático de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero hidrófilo es un copolímero de ácido acrílico y acrilamida de amonio cuaternizado.
- 15 5. La composición de detergente de lavavajillas automático de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición está en forma monodosis.
6. La composición de detergente de lavavajillas automático de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición está en forma de una pastilla o se proporciona en una bolsa soluble en agua.
7. La composición de detergente de lavavajillas automático de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en la que la composición comprende de 0,1 mg a 1 g de la polialquilenimina y de 0,1 mg a 1 g del polímero anfótero.
- 20 8. La composición de detergente de lavavajillas automático de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un pH entre 6 y 12.
9. La composición de detergente de lavavajillas automático de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición está libre de fosfato.
- 25 10. Un procedimiento de lavado automático de vajillas, que comprende suministrar la composición de detergente de lavavajillas automático de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores a un lavavajillas automático.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la composición se suministra a un ciclo de lavado del lavavajillas de tal forma que se libere de 0,1 mg a 1 g de la polialquilenimina y de 0,1 mg a 1 g del polímero anfótero por ciclo de lavado.
- 30 12. El uso de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para lavado automático de artículos que comprenden artículos de vidrio, inhibiendo al mismo tiempo la formación de manchas en los artículos de vidrio e inhibiendo la corrosión de los artículos de vidrio.