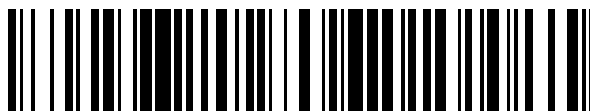


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 569**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/10** (2006.01)

**C11D 3/39** (2006.01)

**C11D 7/12** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

**C11D 3/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2013 PCT/EP2013/059159**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14177217**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2013 E 13720921 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2992074**

54 Título: **Composición de detergente concentrada para la eliminación mejorada de almidón en aplicaciones de lavado de vajilla**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.10.2017**

73 Titular/es:

**ECOLAB USA INC. (100.0%)  
1 Ecolab Place  
St. Paul, MN 55102, US**

72 Inventor/es:

**DOTZAUER, DAVID;  
FOSTER, TOBIAS NEIL;  
GOHL, DAVID W.;  
KULLWITZ, DIRK y  
MANSERGH, JOHN**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 639 569 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 de detergente concentrada para la eliminación mejorada de almidón en aplicaciones de lavado de vajilla

5 La presente invención se refiere a composiciones de detergente concentradas para el lavado de vajilla, adaptadas especialmente para la eliminación de almidón.

10 Los detergentes para el lavado de vajilla convencionales son normalmente composiciones altamente alcalinas, a base de fosfato, que comprenden un blanqueante de cloro. Sin embargo, la alta alcalinidad y el blanqueante de cloro han demostrado que son demasiado agresivos y peligrosos para el uso común. Además, se desaconseja el uso de compuestos que contienen fosfato y fósforo debido a problemas medioambientales. Por tanto, existe el interés creciente de reemplazar estas composiciones por composiciones menos alcalinas, que no contengan fosfato y que usen un blanqueante más suave en lugar de blanqueante de cloro.

15 En la técnica se sabe reemplazar blanqueante de cloro por blanqueantes de peróxido más suaves tales como perborato de sodio o percarbonato de sodio. Para compensar el rendimiento reducido de dichos blanqueantes, puede añadirse un precursor blanqueante o activador orgánico, que reacciona con el perborato o percarbonato para formar un peroxiácido orgánico. Un activador blanqueante bien conocido es N,N,N',N'-tetraacetililenodiamina (TAED).

Para aumentar adicionalmente el rendimiento de composiciones de lavado de vajilla, el documento US 5.246.612 ha sugerido que se use un complejo de manganeso dinuclear en combinación con un compuesto de peróxigeno.

20 La combinación de un complejo de manganeso como catalizador blanqueante y un compuesto de peroxígeno también se han dado a conocer en el contexto de una composición de polvo blanqueante de detergente para el lavado de ropa en el documento EP 0 509 787 A2.

25 Como alternativa para las composiciones de detergente altamente alcalinas, se han desarrollado materiales de detergente alcalinos suaves a base de carbonato de sodio como fuente de alcalinidad (véase por ejemplo el documento US 7.094.746 B2). Estas composiciones proporcionan productos de detergente de carbonato sólido mecánicamente estables que tienen un rendimiento de limpieza equivalente en comparación con detergentes de base cáustica, pero son considerablemente menos alcalinos.

En contra de estos antecedentes, existe todavía la necesidad de desarrollar además detergentes de lavado de vajilla específicamente adaptados a aplicaciones institucionales de lavado de vajilla. Uno de los objetivos clave en este caso es lidiar con café y manchas de té así como con suciedad de almidón.

30 Por tanto, el objeto técnico de la presente invención es proporcionar una composición de detergente de lavado de vajilla que no sea a base de fosfato, de alcalinidad suave, y que sea altamente eficaz para la eliminación de suciedad de almidón.

35 Se ha encontrado sorprendentemente que una composición que comprende un carbonato de metal alcalino como fuente de alcalinidad, un percarbonato de metal alcalino como compuesto blanqueante de peroxígeno y un complejo de hierro o manganeso como catalizador de peroxidación proporciona un detergente de lavado de vajilla altamente eficaz para la eliminación de suciedad de almidón.

La presente invención proporciona por tanto una composición de detergente concentrada que comprende carbonato de metal alcalino,

al menos el 36% en peso de percarbonato de metal alcalino,

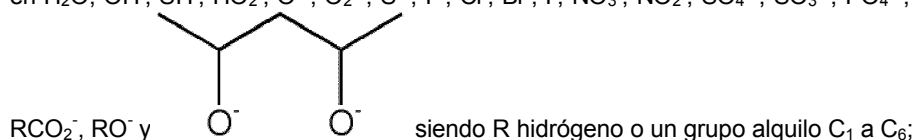
40 y un catalizador de peroxidación según la fórmula (I)



en la que cada L es independientemente un ligando orgánico que contiene al menos tres átomos de nitrógeno y/o al menos dos grupos carboxilo que se coordinan con el metal M;

M es Mn o Fe;

45 cada X es independientemente un grupo de coordinación o de unión en puente seleccionado del grupo que consiste en H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NR<sub>3</sub>, NCS<sup>-</sup>, RCN, RS<sup>-</sup>,



p es un número entero de desde 1 hasta 4;

q es un número entero de desde 1 hasta 2;

r es un número entero de desde 0 hasta 6;

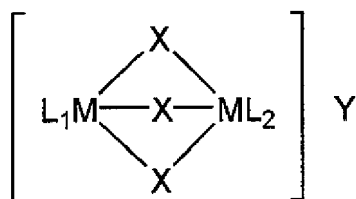
Y es un contraión;

5 y

s es el número de contraiones.

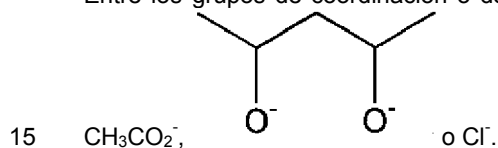
Si bien se conoce el uso de Mn y Fe como catalizadores de peroxidación, proporcionar el metal en forma de un complejo según la fórmula (I) tiene varias ventajas tales como el aumento de la actividad y la estabilidad del complejo. En particular en el caso de complejos de Mn, los ligandos L ayudan a aumentar la solubilidad del metal.

10 En un ejemplo particularmente preferido el catalizador de peroxidación es un complejo dinuclear según la fórmula (II)



en la que L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> pueden ser o bien ligandos separados o bien donde L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> pueden combinarse para ser una única molécula.

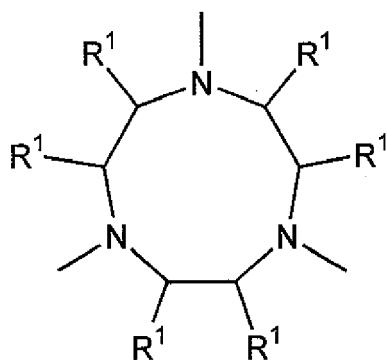
Entre los grupos de coordinación o de unión en puente, se prefieren particularmente los grupos O<sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>,



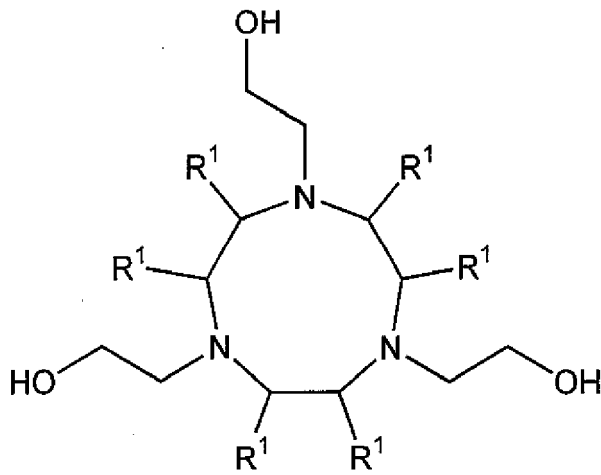
Preferiblemente, los ligandos se seleccionan del grupo que consiste en triazaciclononano, derivados de triazaciclononano, ligandos que contienen base de Schiff, ligandos de polipiridinamina, ligandos donadores de de nitrógeno de pentadentato, ligandos de tipo bispidón y ligandos de tetraamidato macrocíclico. Se describen ejemplos de estas clases de ligandos en R. Hage y A Lienke (Hage, Ronald; Lienke, Achim. Applications of Transition-Metal Catalysts to Textile and Wood-Pulp Bleaching. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 45. Jg., n.º 2, páginas 206-222).

20 Otro grupo de ligandos preferidos son dicarboxilatos, en particular oxalato.

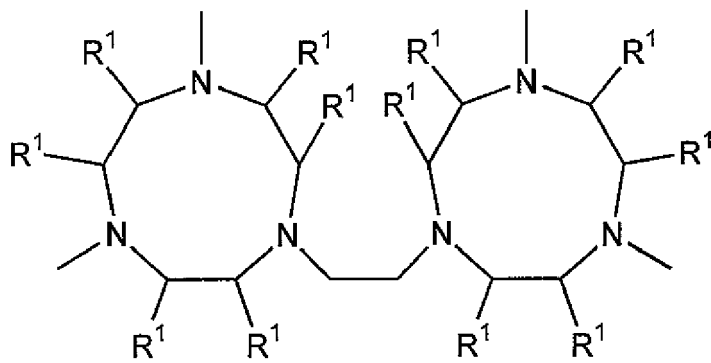
Ligandos particularmente preferidos son los compuestos según las fórmulas (II) a (IV)



(II)



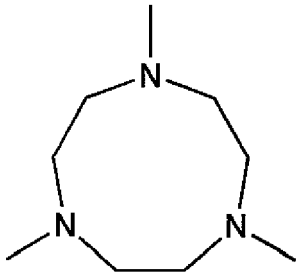
(III)



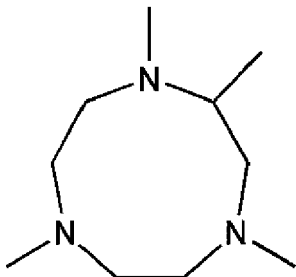
(IV),

en las que cada R<sup>1</sup> es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

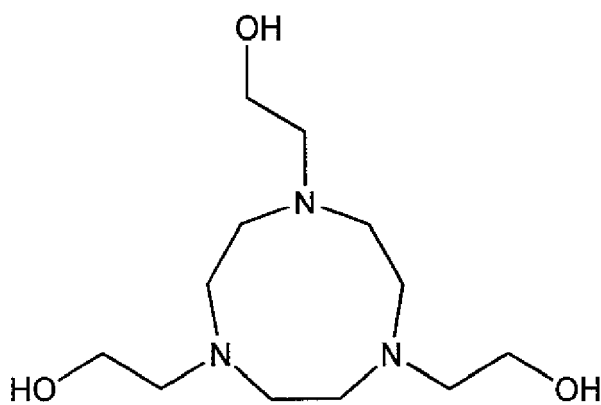
Otros ligandos adecuados son los compuestos según las fórmulas (V) a (XVIII)



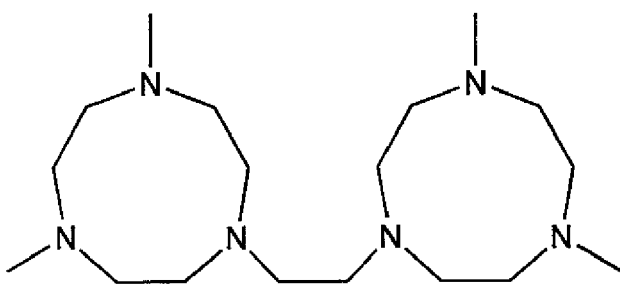
(V)



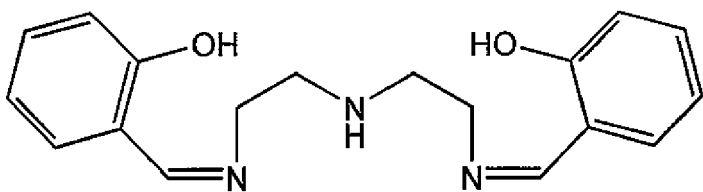
(VI)



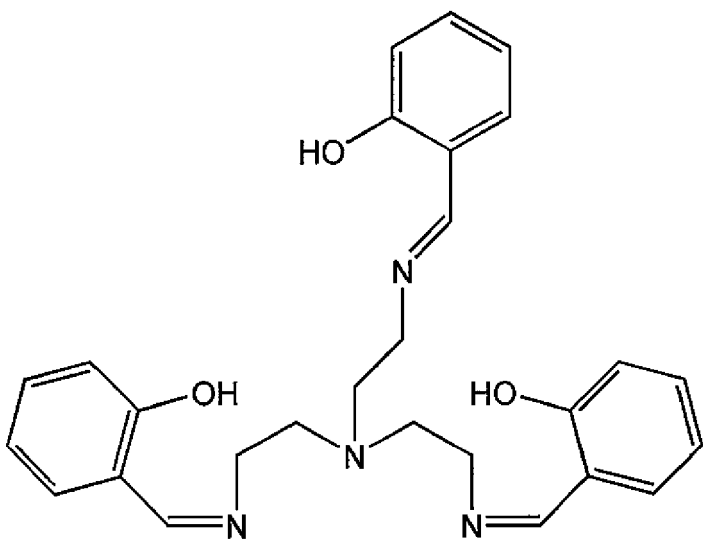
(VII)



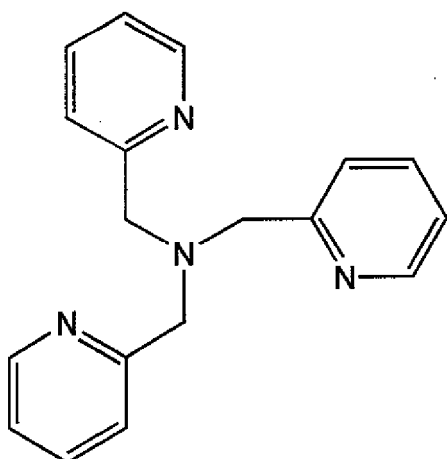
(VIII)



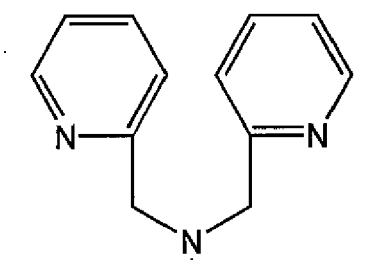
(IX)



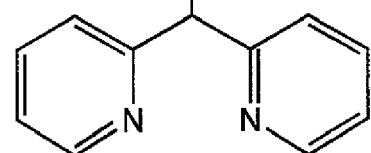
(X)



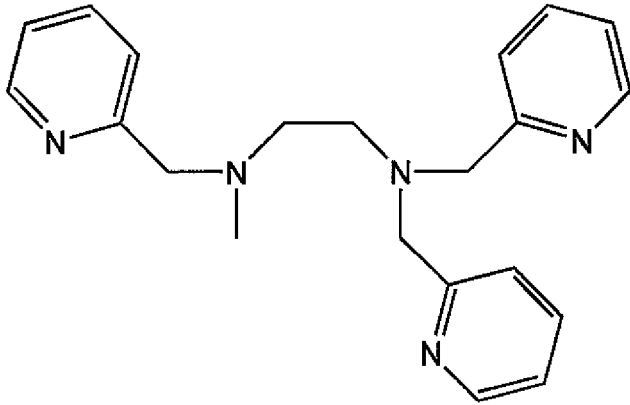
(XI)



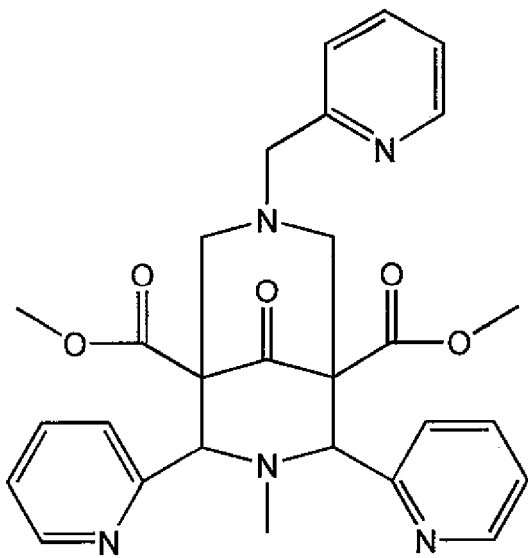
(XII)



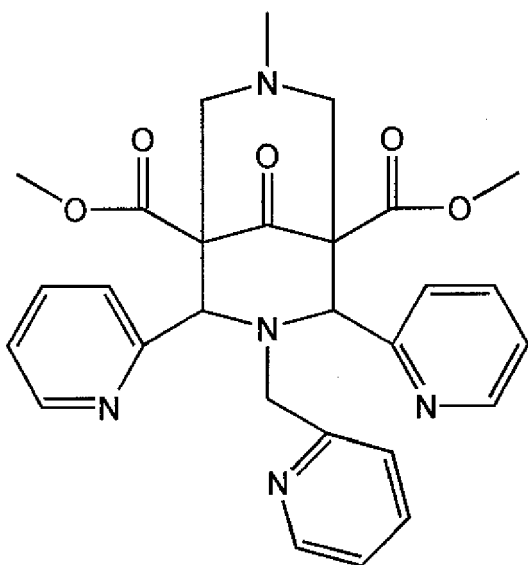
(XIII)



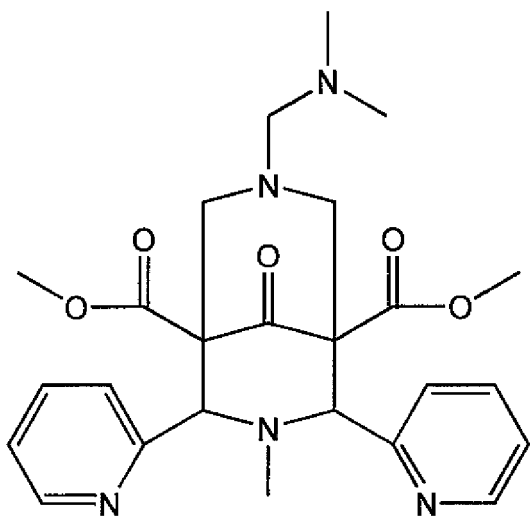
(XIV)



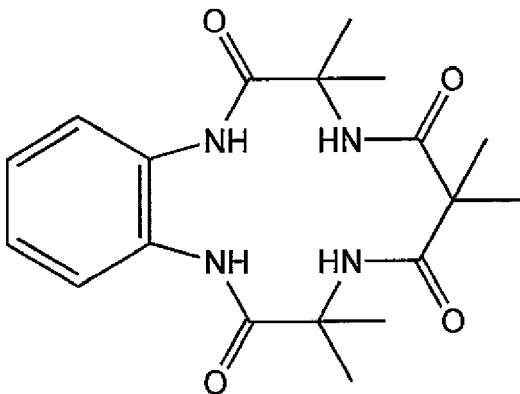
(XV)



(XVI)



(XVII)

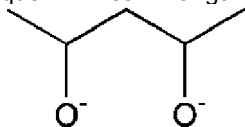


(XVIII)

Los ligandos (V) a (X) son particularmente adecuados si el metal M es Mn. Los ligandos (XII) a (XVIII) son particularmente muy adecuados si el metal M es Fe. El ligando (XI) es igualmente adecuado para Mn y Fe.

- 5 El contraión Y se selecciona dependiendo de la carga del complejo  $[(L_p M_q)_n X_i]$ . El número de contraiones s es igual al número de contraiones requeridos para lograr una neutralidad de carga. Preferiblemente el número de contraiones s es de 1 a 3. El tipo de contraión Y para la neutralidad de carga no es crítico para la actividad del complejo y puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NCS^-$ ,  $BPh_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $R^2-SO_3^-$ ,  $R^2-SO_4^-$  y  $R^2-CO_2^-$ , en los que  $R^2$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ . Contraiones particularmente preferidos son  $PF_6^-$  y  $ClO_4^-$ .

En una realización especialmente preferida, el catalizador de peroxidación es un complejo según la fórmula (II), en la que M es manganeso, X se selecciona del grupo que consiste en  $O^{2-}$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $CH_3O^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,

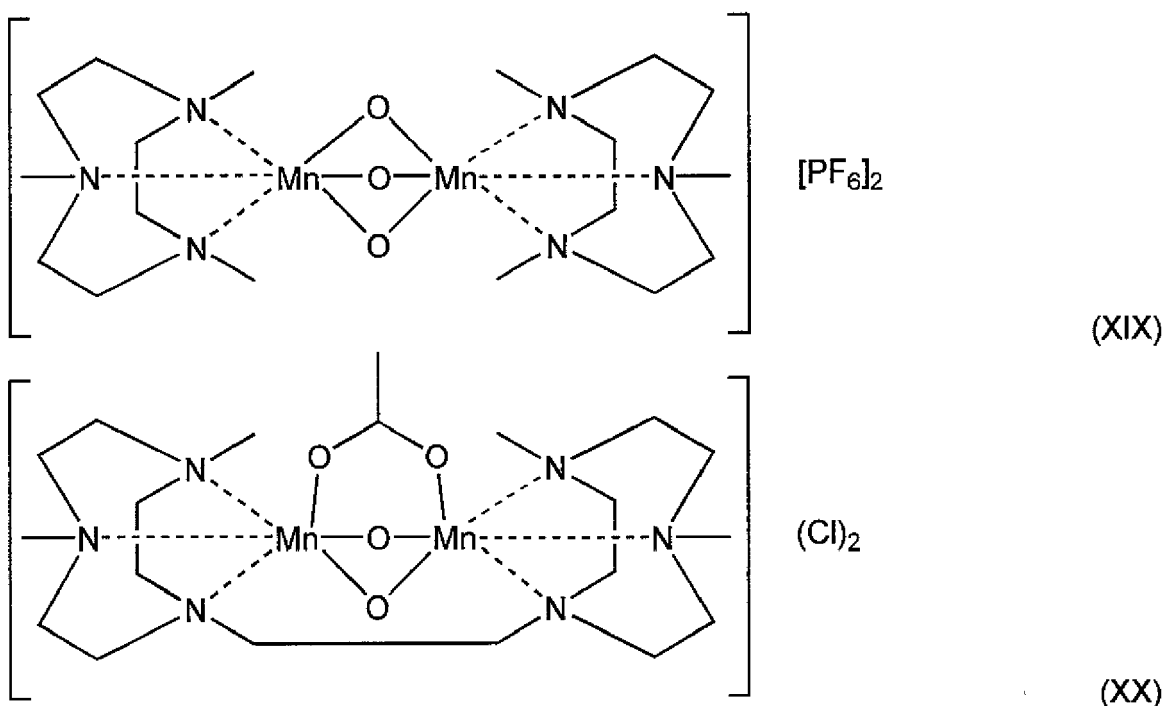


o  $Cl^-$ , y el ligando L es un compuesto según las fórmulas (II) y/o (IV).

También se prefiere un catalizador de peroxidación, en el que M es manganeso y L es oxalato.

- 15 Catalizadores de peroxidación particularmente preferidos son los compuestos según las fórmulas (XIX) y (XX), también denominados MnTACN y MnDTNE, respectivamente.





La composición de detergente concentrada puede comprender del 0,0005 al 0,12% en peso del metal M en forma de un complejo de catalizador de peroxidación, preferiblemente de desde el 0,001 hasta el 0,05% en peso.

- 5 La composición de detergente concentrada comprende un carbonato de metal alcalino como fuente de alcalinidad. La composición de detergente concentrada comprende normalmente al menos el 5 por ciento en peso de carbonato de metal alcalino, preferiblemente la composición comprende del 10 al 80 por ciento en peso, más preferiblemente del 15 al 70 por ciento en peso, lo más preferiblemente del 20 al 60 por ciento en peso de carbonato de metal alcalino.
- 10 En general, la composición de detergente concentrada comprende una cantidad eficaz de carbonato de metal alcalino. En el contexto de la presente invención, una cantidad eficaz del carbonato de metal alcalino es una cantidad que proporciona una disolución de uso que tiene un pH de al menos 8, preferiblemente un pH de 9,5 a 11, más preferiblemente de 10 a 10,3. Una disolución de uso en el contexto de la presente invención se considera una disolución de 1 g/l de la composición de detergente concentrada en agua destilada. El pH de la disolución de uso
- 15 pretende determinarse a temperatura ambiente.

En una realización preferida de la presente invención, la composición de detergente concentrada proporciona por tanto un pH medido a temperatura ambiente de al menos 8, preferiblemente un pH de 9,5 a 11, más preferiblemente de 10 a 11 cuando se diluye en agua destilada a una concentración de 1 gramo por litro.

- 20 Carbonatos de metal alcalino adecuados son por ejemplo carbonato de sodio o potasio, bicarbonato de sodio o potasio, sesquicarbonato de sodio o potasio, y mezclas de los mismos.

Debido al uso de un carbonato de metal alcalino como fuente alcalina, no se requieren otras fuentes alcalinas tales como hidróxidos de metal alcalino. Preferiblemente, la composición de detergente concentrada no comprende por tanto hidróxidos de metal alcalino.

- 25 La composición de detergente concentrada comprende percarbonato de metal alcalino como compuesto de peroxígeno. Se ha encontrado sorprendentemente que el percarbonato de metal alcalino, cuando se combina con carbonato de metal alcalino y el catalizador de peroxidación de la presente invención, elimina eficazmente la suciedad de almidón de los platos incluso a un pH ligeramente alcalino y una temperatura de 50 a 65°C. También se ha encontrado que es particularmente preferible si la composición de detergente concentrada comprende preferiblemente del 36 al 60% en peso, más preferiblemente del 40 al 60% en peso, lo más preferiblemente del 40 al
- 30 50% en peso de percarbonato de metal alcalino. Percarbonatos de metal alcalino adecuados son por ejemplo percarbonato de sodio y percarbonato de potasio.

- La composición de detergente concentrada de la presente invención puede comprender además al menos uno de los compuestos seleccionados de la lista que consiste en tensioactivos, agentes de activación, agentes quelantes/secuestrantes, silicatos, cargas de detergentes o agentes de unión, agentes desespumantes, agentes de
- 35 antirredeposición, enzimas, colorantes, odorizantes, y mezclas de los mismos.

Puede usarse una variedad de tensioactivos en la presente composición, tales como tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y zwitteriónicos. La composición de detergente concentrada puede comprender del 0,5 al 20% en peso de tensioactivo, preferiblemente del 1,5 al 15% en peso.

5 Tensioactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, carboxilatos tales como alquilcarboxilatos (sales de ácido carboxílico) y polialcoxycarboxilatos, carboxilatos-etoxilato de alcohol, carboxilatos-etoxilato de nonilfenol; sulfonatos tales como alquilsulfonatos, alquibencenosulfonatos, alquilarilsulfonatos, ésteres de ácidos grasos sulfonados; sulfatos tales como alcoholes sulfatados, etoxilatos de alcohol sulfatados, alquilfenoles sulfatados, alquilsulfatos, sulfosuccinato, sulfatos de alquil éter; y ésteres de fosfato tales como ésteres de alquifosfato. Los tensioactivos aniónicos a modo de ejemplo incluyen alquilarilsulfonato de sodio, alfa-olefinsulfonato y sulfatos de alcoholes grasos.

10 Tensioactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, los que tienen un polímero de poli(óxido de alquileo) como una porción de la molécula de tensioactivo. Tales tensioactivos no iónicos incluyen, por ejemplo, éteres de polietilenglicol de alcoholes grasos ocupados con cloro, bencilo, metilo, etilo, propilo, butilo y otros alquiles similares; tensioactivos o iónicos libres de poli(óxido de alquileo) tales como alquilpoliglicosidos; ésteres de sorbitano y sacarosa y sus etoxilatos; etilendiamina alcoxilada; alcoxilatos de alcohol tales como propoxilatos-etoxilato de alcohol, propoxilatos de alcohol, propoxilatos-etoxilato-propoxilato de alcohol, butoxilatos-etoxilato de alcohol y similares; etoxilato de nonilfenol, éteres de polioxietilenglicol y similares; ésteres de ácido carboxílico tales como ésteres de glicerol, ésteres de polioxietileno, ésteres de glicol y etoxilados de ácidos grasos, y similares; amidas carboxílicas tales como condensados de dietanolamina, condensados de monoalcanolamina, amidas de ácidos grasos de polioxietileno, y similares; y copolímeros de bloque de poli(óxido de alquileo) incluyendo un copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno tal como los disponibles comercialmente con la marca comercial Pluronic (BASF), y otros compuestos no iónicos similares. También pueden usarse tensioactivos de silicona.

Los tensioactivos catiónicos adecuados incluyen, por ejemplo, aminas tales como monoaminas primarias, secundarias y terciarias con cadenas de alquilo o alqueno  $C_{18}$ , alquilaminas etoxiladas, alcoxilatos de etilendiamina, imidazoles tales como un 1-(2-hidroxietil)-2-imidazolona, 2-alquil-1-(2-hidroxietil)-2-imidazolona; y sales de amonio cuaternario, como por ejemplo, tensioactivos de cloruro de amonio alquilcuaternario tales como cloruro de n-alquil( $C_{12}$ - $C_{18}$ )dimetilbencilamonio, cloruro de n-tetradecildimetilbencilamonio monohidratado, cloruro de amonio cuaternario sustituido con naftileno tal como cloruro de dimetil-1-naftilmetilamonio. El tensioactivo catiónico puede usarse para proporcionar propiedades de desinfección.

Los tensioactivos zwitteriónicos adecuados incluyen, por ejemplo, betaínas, imidazolinas y propinatos.

30 Si la composición de detergente concentrada está destinada a usarse en una máquina de lavado de platos o lavado de vajilla automática, los tensioactivos seleccionados, si se usa cualquier tensioactivo, pueden ser aquellos que proporcionen un nivel aceptable de formación de espuma cuando se usan en el interior de una máquina de lavado de platos o lavado de vajilla. Debe entenderse que las composiciones de lavado de vajilla para su uso en máquinas de lavado de platos o lavado de vajilla automáticas se considera que son generalmente composiciones de baja formación de espuma.

La composición de detergente concentrada puede comprender un agente de activación para aumentar además la actividad del percarbonato. Se usa un agente de activación de este tipo además del catalizador de peroxidación. Los agentes de activación adecuados incluyen 4-benciloxibencenosulfonato de sodio (SBOBS); N,N,N',N'-tetraacetil-etilendiamina (TAED); 1-metil-2-benzoiloxi-benceno-4-sulfonato de sodio; 4-metil-3-benzoiloxi-benzoato de sodio; SPCC toluiloxibencenosulfonato de trimetilamonio; nonanoiloxibenceno sulfonato de sodio, 3,5,5,-trimetilhexanoiloxibencenosulfonato de sodio; penta-acetil-glucosa (PAG); octanoil-tetra-acetil-glucosa y benzoil-tetra-acetilglucosa. La composición de detergente concentrada puede comprender un agente de activación o una mezcla de agentes de activación a una concentración del 1 al 8% en peso, preferiblemente del 2 al 5% en peso.

45 Agentes quelantes/secuestrantes adecuados son, por ejemplo, citrato, ácido aminocarboxílico, fosfato condensado, fosfonato y poliacrilato. En general, un agente quelante es una molécula que puede coordinar (es decir, unir) los iones metálicos hallados comúnmente en el agua natural para evitar que los iones metálicos interfieran con la acción de los otros componentes detersivos de una composición de limpieza. En general, los agentes quelantes/secuestrantes pueden referirse generalmente a un tipo de adyuvante de detergencia.

El agente quelante/secuestrante también puede funcionar como agente umbral cuando se incluye en una cantidad eficaz. La composición de detergente concentrada puede incluir del 0,1 al 70% en peso, preferiblemente del 5 al 60% en peso, más preferiblemente del 5 al 50% en peso, lo más preferiblemente del 10 al 40% en peso de un agente quelante/secuestrante.

Los ácidos aminocarboxílicos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido metilglicinadiacético (MGDA), ácido N-hidroxietiliminodiacético, ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido N-hidroxietil-etilendiaminotriacético (HEDTA) y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

Los ejemplos de fosfato condensados incluyen ortofosfato de sodio y potasio, pirofosfato de sodio y potasio, tripolifosfato de sodio, hexametafosfato de sodio y similares. Un fosfato condensado también puede ayudar, hasta cierto punto, en la solidificación de la composición fijando el agua libre presente en la composición como agua de

hidratación.

La composición puede incluir un fosfonato tal como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$  (HEDP); ácido amino-tri(metilenfosfónico)  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$ ; aminotri(metilenfosfonato), sal de sodio  $(\text{NaO})(\text{HO})\text{P}(\text{OCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{ONa})_2]_2)$ ; 2-hidroxi-etiliminobis(ácido metilenfosfónico)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ; dietilentriaminopenta(ácido metilenfosfónico)  $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ; dietilentriaminopenta(metilenfosfonato), sal de sodio  $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$  ( $x=7$ ); hexametildiamino(tetrametilenfosfonato), sal de potasio  $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$  ( $x=6$ ); bis(hexametileno)triamina(ácido pentametilenfosfónico)  $(\text{HO}_2)\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_6\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ; y ácido fosforoso  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

- 5 Fosfonatos preferidos son ácido 1-hidroxil-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP), aminotris(ácido metilenfosfónico) (ATMP) y dietilentriamina-penta(ácido metilenfosfónico) (DTPMP).

Se prefiere un fosfonato neutralizado o alcalino, o una combinación del fosfonato con una fuente alcalina antes de que se añada a la mezcla de modo que haya poco o nada de calor o gas generado mediante una reacción de neutralización cuando se añade el fosfonato. El fosfonato puede comprender una sal de potasio de un ácido organofosfónico (un fosfonato de potasio). La sal de potasio del material de ácido fosfónico puede formarse neutralizando el ácido fosfónico con una disolución acuosa de hidróxido de potasio durante la fabricación del detergente sólido. El agente secuestrante de ácido fosfónico puede combinarse con una disolución de hidróxido de potasio en proporciones apropiadas para proporcionar una cantidad estequiométrica de hidróxido de potasio para neutralizar el ácido fosfónico. Puede usarse un hidróxido de potasio que tiene una concentración de desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 50% en peso. El ácido fosfónico puede disolverse o suspenderse en un medio acuoso y entonces puede añadirse el hidróxido de potasio al ácido fosfónico para fines de neutralización.

El agente quelante/secuestrante también puede ser un polímero de acondicionamiento de agua que puede usarse como una forma de adyuvante de detergencia. Los polímeros de acondicionamiento de agua modo de ejemplo incluyen policarboxilatos. Los policarboxilatos a modo de ejemplo que pueden usarse como polímeros de acondicionamiento de agua incluyen poli(ácido acrílico), copolímero maleico/de olefina, copolímero acrílico/maleico, poli(ácido metacrílico), copolímeros de ácido acrílico-ácido metacrílico, poli(acrilamida hidrolizada, polimetacrilamida hidrolizada, copolímeros de poliamida-metacrilamida hidrolizados, poli(acrilonitrilo hidrolizado, polimetacrilonitrilo hidrolizado y copolímeros acrilonitrilo-metacrilonitrilo hidrolizados.

- 30 La composición de detergente concentrada puede incluir el polímero de acondicionamiento de agua en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 0,2 al 5% en peso.

Los silicatos también pueden estar incluidos en la composición de detergente concentrada. Los silicatos ablandan el agua mediante la formación de precipitados que pueden enjuagarse fácilmente. Frecuentemente tienen propiedades humectantes y emulsionantes, y actúan como agentes tamponantes frente a compuesto ácidos, tales como suciedad ácida. Además, los silicatos pueden inhibir la corrosión de acero inoxidable y aluminio por detergentes sintéticos y fosfatos complejos. Un silicato particularmente muy adecuado es metasilicato de sodio, que puede ser anhidro o hidratado. La composición de detergente concentrada puede comprender del 1 al 10% en peso de silicatos.

La composición puede incluir una cantidad eficaz de cargas de detergentes o agentes de unión. Los ejemplos de cargas de detergentes o agentes de unión adecuados para su uso en la presente composición incluyen sulfato de sodio, cloruro de sodio, almidón, azúcares y alquilenglicoles  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  tales como propilenglicol. La carga de detergente puede incluirse en una cantidad del 1 al 20% en peso, preferiblemente del 3 al 15% en peso.

También puede incluirse un agente desespumante para reducir la estabilidad de la espuma en la composición para reducir la formación de espuma. Cuando se incluye el agente desespumante puede proporcionarse en una cantidad del 0,01 al 15% en peso.

45 Los agentes desespumantes adecuados incluyen, por ejemplo, copolímeros de bloque de óxido de etileno/propileno tales como aquellos disponibles con el nombre Pluronic N-3, compuestos de silicona tales como sílice dispersada en polidimetilsiloxano, polidimetilsiloxano y polidimetilsiloxano funcionalizado, amidas grasas, ceras de hidrocarburos, ácidos grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos, jabones de ácidos grasos, etoxilatos, aceites minerales, ésteres de polietilenglicol, y ésteres de alquifosfato tales como monoestearilfosfato.

50 La composición puede incluir un agente de antirredeposición para facilitar la suspensión sostenida de suciedades en una disolución de limpieza y evitar que las suciedades eliminadas se redepositen sobre el sustrato que está limpiándose. Los ejemplos de agentes de antirredeposición adecuados incluyen amidas de ácidos grasos, tensioactivos de fluorocarbono, ésteres de fosfato complejos, copolímeros de anhídrido maleico-estireno, y derivados celulósicos tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, y similares. Puede incluirse el agente de antirredeposición en una cantidad del 0,5 al 10% en peso, preferiblemente del 1 al 5% en peso.

La composición puede incluir enzimas que proporcionan actividad deseable para la eliminación de suciedad a base de proteína, a base de hidratos de carbono o a base de triglicéridos. Aunque no limitan la presente invención, las

enzimas adecuadas para la composición de limpieza pueden actuar degradando o alterando uno o más tipos de residuos de suciedad encontrados sobre la vajilla eliminando así la suciedad o haciendo que la suciedad sea más fácil de eliminar mediante un tensioactivo u otro componente de la composición de limpieza. Las enzimas adecuadas incluyen una proteasa, una amilasa, una lipasa, una gluconasa, una celulasa, una peroxidasa o una mezcla las mismas de cualquier origen adecuado, tal como origen vegetal, animal, bacteriano, fúngico o de levadura. La composición de detergente concentrada puede comprender del 1 al 30% en peso de enzimas, preferiblemente del 2 al 15% en peso, más preferiblemente del 3 al 10% en peso, lo más preferiblemente del 4 al 8% en peso.

Puede incluirse diversos colorantes, odorizantes incluyendo perfumes, y otros agentes potenciadores estéticos en la composición. Los colorantes pueden incluirse para alterar el aspecto de la composición, como por ejemplo, azul directo 86 (Miles), azul Fastusol (Mobay Chemical Corp.), naranja ácido 7 (American Cyanamid), violeta básico 10 (Sandoz), amarillo ácido 23 (GAF), amarillo ácido 17 (Sigma Chemical), verde savia (Keystone Analine and Chemical), amarillo metanil (Keystone Analine and Chemical), azul ácido 9 (Hilton Davis), azul Sandolan/azul ácido 182 (Sandoz), rojo Hisol Fast (Capitol Color and Chemical), fluoresceína (Capitol Color and Chemical) y verde ácido 25 (Ciba-Geigy).

Las fragancias o perfumes que pueden incluirse en las composiciones incluyen, por ejemplo, terpenoides tales como citranelol, aldehídos tales como amilcinamaldehído, un jazmín tal como C1S-jazmín o jasmal y vainilla.

La composición de detergente concentrada puede proporcionarse, por ejemplo, en forma de un sólido, un polvo, un líquido o un gel. Preferiblemente, la composición de detergente concentrada se proporciona en forma de un sólido o un polvo.

Los componentes usados para formar la composición de detergente concentrada pueden incluir un medio acuoso tal como agua como una ayuda en el procesamiento. Se espera que el medio acuoso ayude a proporcionar a los componentes una viscosidad deseada para el procesamiento. Además, se espera que el medio acuoso pueda ayudar en el procedimiento de solidificación cuando se desee para formar la composición de detergente concentrada como un sólido. Cuando la composición de detergente concentrada se proporciona como un sólido, puede proporcionarse, por ejemplo, en forma de un bloque o pastilla. Se espera que los bloques tengan un tamaño de al menos aproximadamente 5 gramos, y puede incluir un tamaño mayor de aproximadamente 50 gramos. Se espera que la composición de detergente concentrada incluya agua en una cantidad del 1 al 50% en peso, preferiblemente del 2 al 20% en peso.

Cuando los componentes que se procesan para formar la composición de detergente concentrada se procesan para dar un bloque, se espera que los componentes puedan procesarse mediante técnicas de extrusión o técnicas de colada. En general, cuando se procesan los componentes mediante técnicas de extrusión, se cree que la composición de detergente concentrada puede incluir una cantidad relativamente más pequeña de agua como una ayuda para el procesamiento en comparación con las técnicas de colada. En general, cuando se prepara el sólido por extrusión, se espera que la composición de detergente concentrada pueda contener del 2 al 10% en peso de agua. Cuando se prepara el sólido mediante colada, se espera que la cantidad de agua sea del 20 al 40% en peso.

En un segundo aspecto la presente invención también se refiere al uso de una composición de detergente concentrada tal como se describió anteriormente como detergente de lavado de vajilla para la eliminación de suciedad de almidón.

Preferiblemente, la composición de detergente concentrada se diluye a una concentración de 0,1 a 10 g/l, preferiblemente de 0,5 a 5 g/l, lo más preferiblemente de 1 a 1,5 g/l para proporcionar una disolución de uso.

En una realización particular preferida la composición de detergente concentrada se usa como detergente de lavado de vajilla para la eliminación de suciedad de almidón a una temperatura de 20 a 85°C, preferiblemente de desde 50 hasta 75°C.

El uso de la composición de detergente concentrada descrita como detergente de lavado de vajilla también permite tiempos de lavado cortos, que se definen como el tiempo en el que el detergente de lavado de vajilla se pone en contacto con la loza antes de que se enjuague. Preferiblemente el detergente de lavado de vajilla se usa durante un tiempo de lavado de 10 segundos a 5 minutos, preferiblemente de 15 segundos a 2 minutos, más preferiblemente de 30 a 60 segundos, lo más preferiblemente de 30 a 45 segundos.

### Ejemplos

El siguiente ejemplo ilustra la invención sometiendo a prueba la eliminación de suciedad de almidón de baldosas cerámicas.

Se usaron baldosas cerámicas de canto redondeado ensuciadas con suciedad de almidón sin tinte negro para esta prueba.

Para las pruebas con baldosas cerámicas, se aplicó una prueba de rendimiento de limpieza que comprende tres ciclos de lavado, en la que se limpiaron 5 baldosas para cada prueba. Se realizaron los experimentos usando un

lavavajillas de tipo campana Hobart AM-15 con un programa convencional de 55 s de tiempo total (45 s de etapa de lavado, 10 s de etapa de aclarado, volumen lleno del tanque de lavado principal de 53 l, volumen de aclarado de 2,8 l). Las temperaturas esperadas son 71°C para la etapa de lavado y 82°C para la etapa de aclarado.

5 Se añadieron manualmente los componentes de detergente al tanque de lavado antes de cada ciclo del experimento. De ese modo, se disolvieron los componentes añadidos antes del primer ciclo dentro del tanque de lavado principal haciendo funcionar la máquina durante 15 segundos, seguido por un tiempo de espera de 5 minutos. Antes de los experimentos, se pesaron individualmente los diferentes materiales de partida enumerados en la tabla 1 y se añadieron al lavavajillas para cada ciclo de limpieza.

10 Tabla 1: Composición de la fórmula experimental 1. ATMP es aminotris(ácido metileno-fosfónico), y Mn-TACN es un catalizador de peroxidación según la fórmula (XIX). El pH de una disolución 1 g/l de la fórmula experimental 1 en agua destilada era de 10,1 a 10,3.

| Material de partida  | Fórmula experimental 1 (% en peso) |
|--|------------------------------------|
| Carbonato de sodio   | 34,25                              |
| Citrato de sodio deshidratado  | 10                                 |
| Metasilicato de sodio  | 3,12                               |
| Copolímero de bloque basado en óxido de etileno y óxido de propileno | 5                                  |
| Polietilenglicol   | 2                                  |
| Homopolímeros de ácido acrílico                                      | 5                                  |
| ATM al 50%   | 0,58                               |
| Percarbonato de sodio  | 40                                 |
| Catalizador de Mn-TACN   | 0,05                               |

Para los experimentos, se ensuciaron baldosas cerámicas con una suspensión de almidón de maíz que se calentó hasta que se espesó y luego se aplicó a las baldosas cerámicas.

15 Tras el procedimiento de limpieza, se tiñeron las baldosas con almidón usando una disolución de yodo para visibilizar cualquier película de almidón restante. Se obtuvieron imágenes de las baldosas teñidas usando un escáner de color, y se analizaron las imágenes mediante el software ImageJ con el fin de determinar el nivel de eliminación de almidón.

20 Para el análisis de imágenes, se convirtieron las imágenes de baldosas a imágenes en escala de grises de 16 bits y se determinó el valor de escala de grises promedio para cada baldosa. Una baldosa completamente limpia tendría un valor de escala de grises de 255, mientras que una baldosa completamente negra tendría un valor de escala de grises de 0. Entonces se clasificó cada experimento basándose en el valor de escala de grises relativo en comparación con pruebas de control usando agua y detergente cáustico. La escala de clasificación para clasificar las baldosas se muestra en la tabla 2.

Tabla 2: Escala de clasificación de los experimentos de eliminación de almidón

| Escala de clasificación  | Valor |
|--|-------|
| La eliminación es menor o igual a agua   | 1     |
| La eliminación es similar a 1000 ppm de detergente cáustico  | 2     |
| La eliminación es mejor que 1000 ppm de detergente cáustico pero menor que 2000 ppm de detergente cáustico | 3     |
| La eliminación es similar a 2000 ppm de detergente cáustico  | 4     |
| La eliminación es mejor que 2000 ppm de detergente cáustico  | 5     |

25 Se realizaron varias pruebas con componentes individuales a partir de la fórmula experimental 1 (tabla 1). Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla 3. Los resultados demuestran que la combinación de la invención de carbonato de sodio, percarbonato de sodio y catalizador (ejemplos 7 y 12) conduce a una mejora en la eliminación de almidón incluso en comparación con 2000 ppm de detergente cáustico.

30 Tabla 3: Resultados de la prueba de rendimiento de limpieza en baldosas cerámicas de prueba. Las muestras en los ejemplos 4 a 6 se produjeron mezclando los componentes respectivos en cantidades iguales a las cantidades usadas en una dosis de 1,5 g/l de fórmula 1 (tabla 1).

| Ejemplo | Muestra                                   | Valor de escala de grises | Clasificación |
|---------|---|---------------------------|---------------|
| 1       | Agua                                      | 191,2                     | 1             |
| 2       | 1000 ppm de detergente cáustico           | 193,7                     | 2             |
| 3       | 2000 ppm detergente cáustico              | 217,8                     | 4             |
| 4       | Carbonato de sodio, percarbonato de sodio | 195,6                     | 2             |

|   |  |       |   |
|---|--|-------|---|
| 5 | Carbonato de sodio, Mn-TACN                        | 191,0 | 1 |
| 6 | Carbonato de sodio, percarbonato de sodio, Mn-TACN | 234,1 | 5 |
| 7 | 1,5 g/l de fórmula 1 experimental                  | 238,3 | 5 |

El detergente cáustico era una composición que comprendía el 17,65% en peso agua, el 37,9% en peso de hidróxido de sodio, el 42% en peso de carboxilato de amino, el 1,2% en peso de tensioactivo no iónico etoxilado y el 1,25% en peso de poliacrilato.

5 Se realizaron pruebas de limpieza adicionales con baldosas de melamina recubiertas con almidón disponible comercialmente (Testfabrics Inc.). Se recubrieron las baldosas o bien con almidón mixto (DM-77) o bien almidón de arroz (DM-78). La suciedad de almidón en estas baldosas es mucho más difícil de eliminar que la suciedad de almidón en las baldosas cerámicas, requiriendo por tanto el uso de más ciclos. Las pruebas con estas baldosas de melamina requieren a menudo más de 50 ciclos para conseguir una eliminación de suciedad de almidón sustancial. Debido a los mayores números de ciclos requeridos para lograr una eliminación de almidón medible, todas las pruebas con las baldosas de melamina utilizaron el dispensador automatizado para suministrar la cantidad deseada de detergente. A su vez, se prepararon fórmulas completas en bloques con el fin de someter a prueba el rendimiento de eliminación de almidón. Se realizó la prueba de limpieza en dos de las baldosas de melamina DM-77 y 2 de las DM-78. Tras realizar las pruebas, se analizaron las baldosas usando un colorímetro para determinar el porcentaje de eliminación de suciedad. Se calculó el porcentaje de eliminación de suciedad midiendo la absorbancia de la baldosa a 240 nm y comparando con la absorbancia inicial de la baldosa así como la absorbancia de una baldosa limpia.

15 La tabla 4 y tabla 5 y las figuras 1 y 2 muestran el rendimiento de eliminación de almidón para 50 ciclos y 10 ciclos respectivamente. Los resultados demuestran que la fórmula experimental 1 (tabla 1) que contiene percarbonato y catalizador tiene un rendimiento de eliminación de almidón significativamente mayor que el agua, 2000 ppm de detergente cáustico o 2500 ppm de detergente de ceniza.

20 El detergente de ceniza era una composición que comprendía el 8,55% en peso de agua, el 0,45% en peso de hidróxido de potasio, el 72,33% en peso de carbonato de sodio, el 7,5% en peso de citrato de sodio, el 5,7% en peso de tensioactivo (copolímero de bloque basado en óxido de etileno y óxido de propileno), el 3% en peso de poliacrilato, el 0,58% en peso de ATMP y el 2% en peso de azúcar.

25 Incluso una dosis de 500 ppm de fórmula experimental 1 muestra una eliminación de almidón casi completa tras 50 ciclos. Además, gran parte del almidón podía eliminarse tras sólo 10 ciclos con una dosis de 1500 ppm de la fórmula completa. Tras 10 ciclos, no había casi diferencia entre las baldosas lavadas con agua y las baldosas lavadas con el detergente cáustico o de cenizas.

Tabla 4: Porcentaje de eliminación de almidón determinado en una prueba de eliminación de almidón de 50 ciclos en baldosas de prueba DM-77 o DM-78 usando diferentes fórmulas de detergente.

| Baldosas de prueba               | DM-77      | DM-78      |
|----------------------------------|------------|------------|
| Agua                             | 10,3 ± 0,1 | 5,0 ± 0,4  |
| Detergente cáustico (2 g/l)      | 17,1 ± 2,7 | 9,5 ± 0,8  |
| Detergente de ceniza (2,5 g/l)   | 7,4 ± 0,1  | 2,8 ± 0,2  |
| Fórmula experimental 1 (1,0 g/l) | 89,9 ± 2,1 | 80,8 ± 0,7 |
| Fórmula experimental 1 (0,5 g/l) | 83,9 ± 2,2 | 74,3 ± 0,9 |

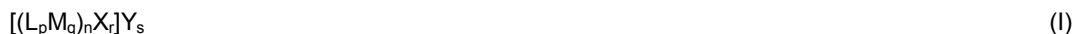
30 Tabla 5: Porcentaje de eliminación de almidón determinado en una prueba de eliminación de almidón de 10 ciclos en baldosas de prueba DM-77 o DM-78 usando diferentes fórmulas de detergente.

| Baldosas de prueba               | DM-77      | DM-78      |
|----------------------------------|------------|------------|
| Agua                             | 8,5 ± 0,5  | 5,9 ± 1,3  |
| Detergente cáustico (2 g/l)      | 12,1 ± 0,5 | 8,8 ± 0,4  |
| Detergente de ceniza (1,5 g/l)   | 7,5 ± 0,4  | 7,3 ± 0,4  |
| Fórmula experimental 1 (1,5 g/l) | 73,3 ± 3,1 | 57,8 ± 8,9 |

**REIVINDICACIONES**

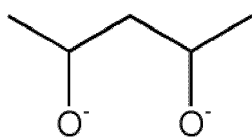
1. Composición de detergente concentrada que comprende carbonato de metal alcalino, al menos el 36% en peso de percarbonato de metal alcalino, y

5 un catalizador de peroxidación según la fórmula (I)



en la que cada L es independientemente un ligando orgánico que contiene al menos tres átomos de nitrógeno y/o al menos dos grupos carboxilo que se coordinan con el metal M; M es Mn o Fe;

10 cada X es independientemente un grupo de coordinación o de unión en puente seleccionado del grupo que consiste en H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NR<sub>3</sub>, NCS<sup>-</sup>, RCN, RS<sup>-</sup>, RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, RO<sup>-</sup> y



siendo R hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>;

p es un número entero de desde 1 hasta 4;

q es un número entero de desde 1 hasta 2;

15 r es un número entero de desde 0 hasta 6;

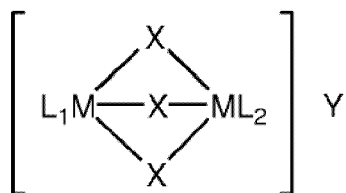
z indica la carga del complejo [(L<sub>p</sub>M<sub>q</sub>)<sub>n</sub>X<sub>r</sub>];

Y es un contraión;

y

s es el número de contraiones.

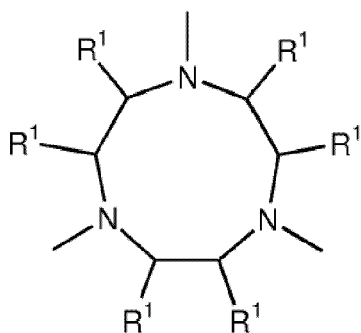
- 20 2. La composición de detergente concentrada según la reivindicación 1, en la que el catalizador de peroxidación es un complejo según la fórmula (II)



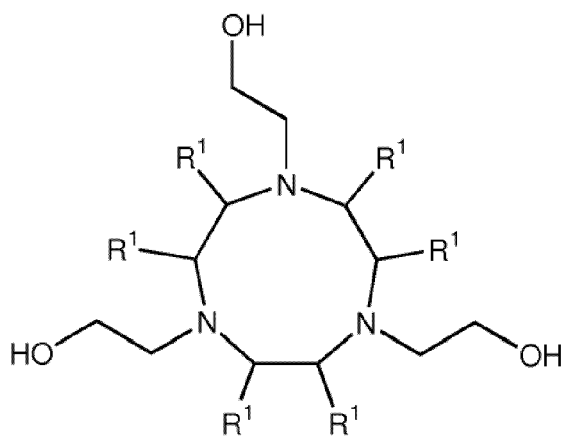
(II),

en la que L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> pueden ser o bien ligandos separados o bien donde L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> pueden combinarse para ser una única molécula.

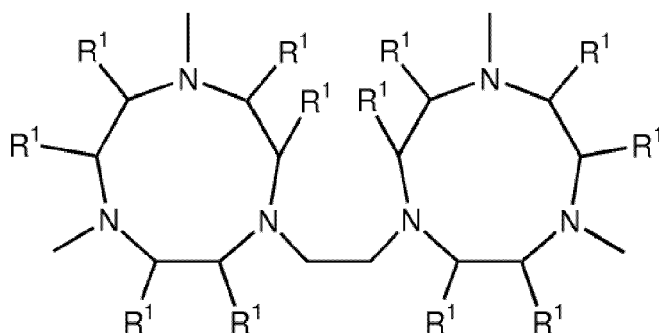
- 25 3. La composición de detergente concentrada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que L es un ligando según las fórmulas (II) a (IV)



(II)



(III)



(IV)

en las que cada  $R^1$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1$ - $C_6$ .

4. La composición de detergente concentrada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que Y se selecciona del grupo que consiste en  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NCS^-$ ,  $BPh_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $R^2-SO_3^-$ ,  $R^2-SO_4^-$  y  $R^2-CO_2^-$ , en los que  $R^2$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ .
5. La composición de detergente concentrada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende del 0,0005 al 0,12% en peso del metal M en forma de un complejo de catalizador de peroxidación.
6. La composición de detergente concentrada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende al menos el 5% en peso de carbonato de metal alcalino.
7. La composición de detergente concentrada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición proporciona un pH de al menos 8 cuando se diluye en agua destilada a una concentración de 1 g/l.
8. La composición de detergente concentrada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende además al menos uno de los compuestos seleccionados de la lista que consiste en tensioactivos, agentes de activación, agentes quelantes/secuestrantes, silicatos, cargas de detergentes o agentes de unión, agentes desespumantes, agentes de antirredeposición, enzimas, colorantes, odorizantes y mezclas de los mismos.
9. La composición de detergente concentrada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición se proporciona en forma de un sólido, un polvo, un líquido o un gel.
10. Uso de una composición de detergente concentrada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como detergente de lavado de vajilla para la eliminación de suciedad de almidón.
11. Uso según la reivindicación 10, en el que la composición de detergente concentrada se diluye para proporcionar una disolución de uso con una concentración de 0,1 a 10 g/l.
12. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, en el que la composición de detergente concentrada se usa a una temperatura de 20 a 85°C.
13. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el detergente de lavado de vajilla se usa durante un tiempo de lavado de 10 segundos a 5 minutos.



Figura 1

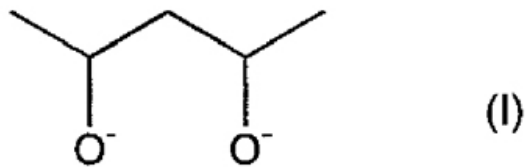
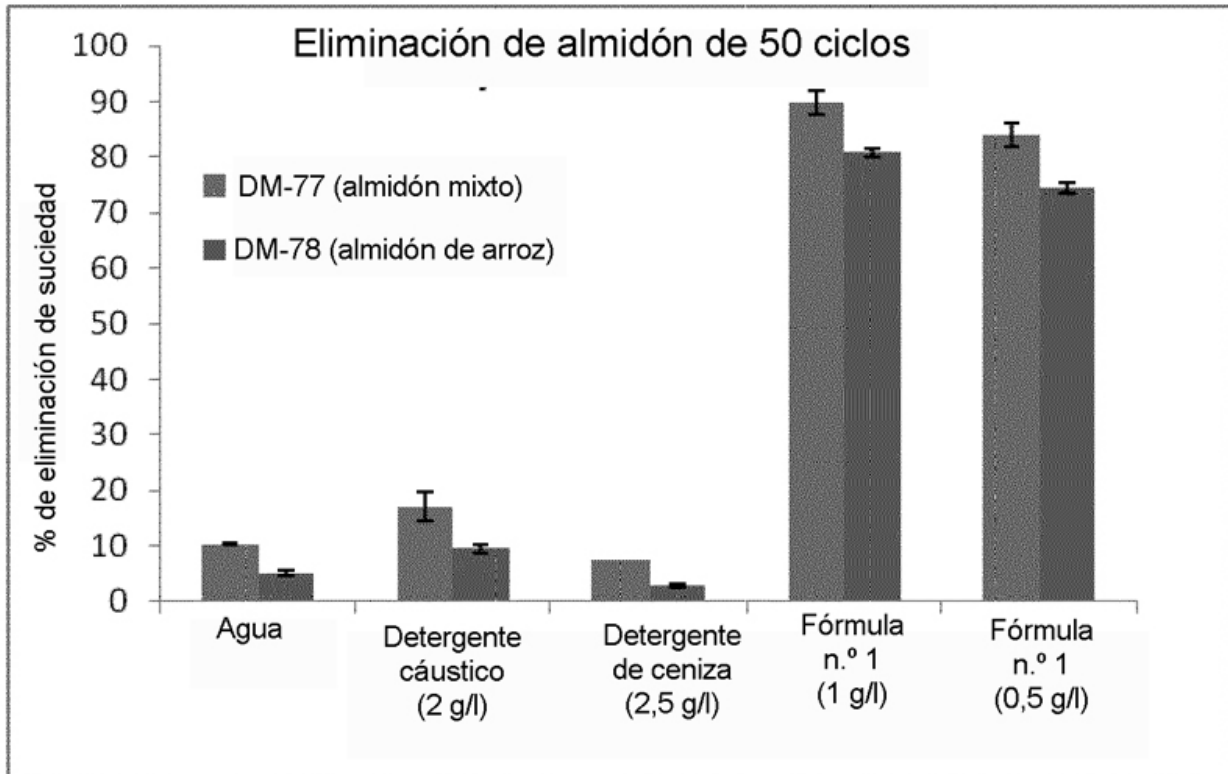


Figura 2

