

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 146**

51 Int. Cl.:

C11D 1/722 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2010 PCT/GB2010/051670**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2011 WO11042737**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010 E 10765482 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2486117**

54 Título: **Composición detergente**

30 Prioridad:

09.10.2009 GB 0917740

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

21.11.2017

73 Titular/es:

**RECKITT BENCKISER FINISH B.V. (100.0%)
Siriusdreef 14
2132 WT Hoofddorp, NL**

72 Inventor/es:

**KRUBASIK, LUCIA;
PREUSCHEN, JUDITH;
ROY, PAVLINKA y
STEIN, ANDREA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 643 146 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 detergente

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a composiciones para el lavado automático de vajillas. También se refiere a un procedimiento de preparación de estas composiciones. En particular, la presente invención se refiere a tales composiciones que comprenden tipos particulares de tensioactivos no iónicos y que demuestran buenas propiedades de brillo/antimanchas en los artículos limpiados con las mismas.

Antecedentes de la invención

10 Es bien conocido el uso de composiciones detergentes en la limpieza de superficies duras tales como la limpieza de caídas de agua y paredes y en el lavado de vajillas tal como el lavado automático de vajillas.

15 Sin embargo, es bien sabido que lavar superficies duras con composiciones detergentes puede conducir a que los artículos limpiados sufren manchas debido a depósitos minerales que quedan atrás una vez que se ha completado la operación de limpieza. Estos depósitos minerales se pueden ver como puntos en los artículos y también reducir el brillo del artículo que se ha tratado. En operaciones de lavado de vajilla, así como otras operaciones de limpieza, la aparición de una superficie brillante es tremendamente importante para los consumidores, ya que se percibe como mostrando resultados de limpieza cuidadosos e higiénicos.

20 El brillo de una superficie dura se determina principalmente por el adyuvante de detergencia, el polímero y el sistema tensioactivo usado en el detergente usado para limpiar la superficie en cuestión. Por lo general, tales composiciones detergentes se formulan para contener un adyuvante de detergencia. Adyuvante de detergencia tal como los adyuvantes de detergencia de fosfato pueden unir iones de calcio y magnesio, actuar como fuente de alcalinidad para el detergente y se usan para estandarizar el licor de lavado en un lavavajillas a un pH de 9 y superior a veces junto con otros productos químicos tales como disilicato, metasilicatos y soda. Los fosfatos también son capaces de dispersar el carbonato de calcio existente en el licor de lavado para evitar manchas en los cristales por las razones mencionadas anteriormente, esto es visto como indeseable por el consumidor. De este modo, los fosfatos en un detergente tienen al menos cuatro funciones diferentes en un detergente alcalino; (1) proporcionar alcalinidad; (2) capacidad reguladora, (3) formación de complejos de iones de magnesio y calcio; y (4) capacidad de dispersión del carbonato de calcio. Sin embargo, a menudo el uso de adyuvantes de detergencia por sí solos no es suficiente para evitar la aparición de manchas en superficies duras. De acuerdo con lo anterior, existe una necesidad en la técnica de proporcionar composiciones detergentes para superficies duras tales como utensilios de cocina, paredes y suelos, que muestren buenas propiedades antimanchas y que retengan el brillo en la superficie del artículo que se está limpiando. Esto es especialmente importante para artículos tales como cristalería limpiada en una operación de lavado de vajilla tal como en un lavavajillas automático. Es un objeto de la presente invención tratar uno o más de los problemas mencionados anteriormente.

35 En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones detergentes para composiciones detergentes para lavavajillas (automático) que proporcionan propiedades eficaces de brillo/antimanchas en las superficies que se utiliza para limpiar.

40 El documento US 7,012,052 divulga composiciones para lavado automático de vajillas que comprenden un tensioactivo que comprende grupos butoxilato. El documento WO 2010/072029 divulga composiciones tensioactivas útiles para diversas aplicaciones, incluyendo procesamiento textil. El documento WO 2009/033972 divulga detergentes para lavavajillas que comprenden un tensioactivo no iónico que comprende al menos 15 grupos etoxilato.

Declaración de invención

Sorprendentemente, se ha encontrado que uno o más de los problemas anteriores están dirigidos por las composiciones de la presente invención.

45 De este modo, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición detergente de lavado automático de vajillas como se expone en la reivindicación 1.

Se prefiere que la composición detergente sea un gel.

El tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso de alcoxilato tiene preferiblemente 4 moles de PO y 8 moles de EO.

50 Preferiblemente, el tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso de alcoxilato tiene 12-18 átomos de carbono. El detergente comprende preferiblemente de 2 a 30 % en peso del tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso de alcoxilato. La composición detergente comprende además un adyuvante de detergencia preferiblemente

- 5 seleccionado entre los adyuvantes de detergencia que contienen fosfato, los ácidos policarboxílicos y sus sales y los adyuvantes de detergencia basados en aminoácidos y más preferiblemente de tripolifosfatos, citratos, MGDA y GLDA y sales o derivados y mezclas de los mismos. La composición detergente de la invención preferiblemente comprende además un polímero, especialmente un polímero sulfonado y más especialmente un polímero sulfonado que comprende monómeros de un ácido carboxílico o una sal del mismo y un monómero sulfonado, especialmente ácido acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metil -1-propanosulfónico (AMPS).
- Es más preferido que las composiciones de la presente invención comprendan un tensioactivo no iónico adicional para el tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso de alcoxilato reivindicado.
- 10 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación de una composición detergente de acuerdo con la invención en su primer aspecto, en el que la composición detergente se prepara a una temperatura en el intervalo desde 25-80 °c, preferiblemente a una temperatura en el intervalo desde 25-60°C tal como 30-50°C.
- 15 De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención proporciona una composición detergente de dosis unitaria que comprende una composición detergente líquida de acuerdo con el primer aspecto de la invención, cuya composición está envuelta en un embalaje soluble en agua o dispersable en agua. El embalaje soluble en agua o dispersable en agua tiene preferiblemente una pluralidad de compartimientos. El embalaje soluble en agua o dispersable en agua comprende preferiblemente material polimérico de embalaje que se selecciona entre alcohol polivinílico, celulosas y derivados de celulosa, almidones, gelatina, poliglicólidos, gelatina y copolímeros poliláctidos o una mezcla o copolímero de los mismos.
- 20 De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de reducción de manchas en una superficie dura poniendo en contacto una superficie dura con una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención o una composición de dosis unitaria de acuerdo con el tercer aspecto de la invención en la que el procedimiento se lleva a cabo en una máquina de lavado automático de vajillas.
- 25 Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones detergentes de acuerdo con la presente invención exhiben buenas propiedades de brillo y antimanchas sobre superficies duras, en lavavajillas automáticos.
- A menos que se indique lo contrario, todas las cantidades de la presente invención se dan como el porcentaje en peso de ingrediente activo basado en el peso de la composición total.
- El término "sustancialmente libre de" como se usa en el presente documento significa menos del 0,5 % en peso del material en cuestión basado en el peso total de ese material en la composición detergente.
- 30 Por el término "embalaje soluble en agua o dispersable en agua" como se usa en el presente documento se entiende un embalaje que se disuelve al menos parcialmente en agua o se dispersa en agua a 20 °c en 10 minutos para permitir la salida del contenido del embalaje en el agua circundante.
- 35 Por el término "alcoxilato superior" se entiende el grupo alcoxilato que tiene el mayor número de átomos de carbono en ese grupo alcoxilato. Por el término "alcoxilato inferior" se entiende el grupo alcoxilato que tiene el número más bajo de átomos de carbono en ese grupo alcoxilato. De este modo, para un alcoxilato mixto de alcohol graso que comprende grupos etoxilato (EO) y propoxilato (PO), el EO es el alcoxilato inferior y el PO es el alcoxilato superior.
- Por el término "tensioactivo líquido", como se usa en el presente documento, se entiende un tensioactivo que es líquido a 21°C.
- 40 Una "composición líquida" como se usa en el presente documento se refiere a una composición coherente que muestra una tendencia a fluir como una masa coherente. Incluye líquidos, geles y pastas. Para evitar dudas no se incluyen cuerpos sólidos, gránulos o polvos.

Descripción detallada

La presente invención se describirá ahora con más detalle.

a) formato de la composición detergente

- 45 Las composiciones detergentes de la presente invención están en forma líquida como se define en el presente documento. De acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, la composición para el lavado de vajillas es un gel.

Preferiblemente, las composiciones detergentes de la invención son alcalinas, más preferiblemente tienen un pH en el intervalo de 9-12 como una solución al 1 % en peso a 20 °c, más preferiblemente 9,5-11,5. Sin embargo, en

algunas aplicaciones es posible usar menos detergentes alcalinos, por ejemplo, aquellos con un pH en el intervalo desde 6,5 a 9, especialmente de 7 a 8,5 como una solución al 1 % en peso a 20°C.

5 Las composiciones detergentes de la presente invención se pueden preparar por cualquier procedimiento apropiado, como es bien conocido para el experto en la técnica. Sin embargo, se prefiere que la composición detergente se haga según el segundo aspecto de la invención.

b) Tensioactivo líquido mixto no iónico de alcohol graso alcoxilato

10 Se prefieren los tensioactivos no iónicos para el lavado automático de vajillas y algunas otras operaciones de limpieza de superficies duras ya que se considera que son tensioactivos de baja formación de espuma. Como se ha indicado anteriormente, otros tensioactivos no iónicos pueden estar presentes en la composición además de los obligatorios. La estructura de tensioactivo no iónico estándar se basa en un alcohol graso con una cadena de carbono C₈ a C₂₀, en la que el alcohol graso ha sido etoxilado o propoxilado. El grado de etoxilación se describe por el número de unidades de óxido de etileno (EO), y el grado de propoxilación se describe por el número de unidades de óxido de propileno (PO). Los tensioactivos también pueden comprender unidades de óxido de butileno (BO) como resultado de la butoxilación del alcohol graso. Preferiblemente, esto será una mezcla con unidades PO y EO. La cadena de tensioactivo puede terminarse con una unidad estructural butilo (Bu).

20 La longitud del alcohol graso y el grado de etoxilación/propoxilación determinan si la estructura del tensioactivo tiene un punto de fusión por debajo de la temperatura ambiente o, en otras palabras, si es un líquido o un sólido a temperatura ambiente. Se cree que el tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso de alcoxilato usado de forma obligatoria en la presente invención proporciona sus ventajas para la inhibición de manchas y brillo al menos en parte porque son líquidos a temperatura ambiente.

Se prefiere que el tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso de alcoxilato tenga unas propiedades de humectación rápidas sobre superficies de vidrio, plástico y metal, de modo que al menos el 90 % de la superficie se humedece en menos de 30 segundos.

25 En una realización especialmente preferida, el tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso de alcoxilato es C12-15 8EO/4PO.

Se pueden usar adicionalmente tensioactivos del tipo anterior que son monohidroxicanolos o alquilfenoles etoxilados que además comprenden unidades de copolímero de bloques de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o alquilfenol de tales tensioactivos constituye más del 30 %, preferiblemente más del 50 %, más preferiblemente más del 70 % en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico.

30 Los tensioactivos mixtos no iónicos de alcohol graso de alcoxilato utilizados en las composiciones de la invención se pueden preparar por reacción de monohidroxicanolos o alquilfenoles apropiados con 6 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, los tensioactivos tienen al menos 8 moles, particularmente preferidos al menos 1,0 moles de óxido de alquileno por mol de alcohol o alquilfenol.

35 Los tensioactivos líquidos mixtos no iónicos de alcohol graso de alcoxilato particularmente preferidos son los de un alcohol graso de cadena lineal con 12-18 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 15 átomos de carbono y al menos 10 moles, particularmente preferido al menos 12 moles de óxido de alquileno por mol de alcohol.

Cuando se utilizan unidades PO, constituyen preferiblemente hasta un 25 % en peso, preferiblemente hasta un 20 % en peso y aún más preferiblemente hasta un 15 % en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico.

40 Los tensioactivos líquidos mixtos no iónicos de alcohol graso de alcoxilato apropiados se pueden encontrar en la clase de copolímeros de bloques inversos de polioxietileno y polioxipropileno y copolímeros de bloque de polioxietileno y polioxipropileno iniciados con trimetilolpropano.

Los tipos apropiados también se pueden describir por la fórmula:



45 en la que R₁ representa un grupo hidrocarburo alifático de cadena lineal o ramificada con 4-18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R₂ representa un resto de hidrocarburo alifático de cadena lineal o ramificada con 2-26 átomos de carbono o mezclas de los mismos, x es un valor entre 0,5 y 1,5 y y es un valor de al menos 15.

Otro grupo de tensioactivos líquidos no iónicos apropiados adicionales se puede encontrar en los compuestos no iónicos polioxialquilados terminados en los extremos de fórmula:



- 5 en la que R_1 y R_2 representan grupos hidrocarburo alifáticos o aromáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 1-30 átomos de carbono, R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 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, preferiblemente entre 1 y 5 con la condición de que la molécula contenga más del alcoxilato inferior que del alcoxilato superior. Cuando el valor de x es >2 , cada R_3 en la fórmula anterior puede ser diferente. R_1 y R_2 son preferiblemente grupos hidrocarburo alifáticos o aromáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 6-22 átomos de carbono, siendo particularmente preferido el grupo con 8 a 18 átomos de carbono. Para el grupo $R_3 = H$, se prefieren particularmente metilo o etilo. Los valores particularmente preferidos para x están comprendidos entre 1 y 20, preferiblemente entre 6 y 15.
- 10 Como se ha descrito anteriormente, en el caso $x >2$, cada R_3 en la fórmula puede ser diferente. Por ejemplo, cuando $x=3$, el grupo R_3 podría ser elegido para construir unidades de óxido de etileno ($R_3 = H$) u óxido de propileno ($R_3 =$ metilo) que se pueden usar en cada orden único por ejemplo (PO)(EO)(EO), (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (PO)(EO)(PO) y (PO)(PO)(EO). Sólo los alcoxilatos mixtos que comprenden más del alcoxilato inferior que del alcoxilato superior se prefieren como el tensioactivo no iónico adicional. El valor 3 para x es sólo un ejemplo y se pueden elegir valores más grandes por lo que se produciría un mayor número de variaciones de unidades (EO) o (PO).

Los alcoholes polioxialquilados terminados en extremos particularmente preferidos de la fórmula anterior son aquellos donde $k=1$ y $j=1$ moléculas originarias de fórmula simplificada:



- 20 Otros tensioactivos apropiados se divulgan en el documento WO 95/01416, para los contenidos de los cuales se hace referencia expresa.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, los tensioactivos mixtos no iónicos de alcohol graso de alcoxilato adicionales tienen la fórmula general:



- 25 en la que:

R_1 es un grupo alquilo entre C_8 y C_{20} ;

EO es óxido de etileno;

PO es óxido de propileno;

BO es óxido de butileno;

- 30 Bu es butileno

n y m son números enteros desde 1 a 15;

p es un número entero desde 0 a 15; y

q es 0 o 1.

- 35 Ejemplos de tensioactivos mixtos no iónicos de alcohol graso de alcoxilato especialmente preferidos se pueden encontrar en los intervalos Plurafac™, Lutensol™ y Pluronic™ de BASF y la serie Genapol™ de Clariant.

Los tensioactivos mixtos no iónicos de alcohol graso de alcoxilato reivindicados, y especialmente el alcohol graso C12-15 8EO, tensioactivo 4PO (comercialmente disponible como Genapol EP 2584 ex Clariant, Alemania) muestran;

- Excelente humectación de plástico, vidrio, cerámica y acero inoxidable
 - Excelente estabilidad de temperatura hasta 90°C para procesamiento
- 40
- Buena compatibilidad con espesantes por lo general utilizados en las composiciones detergentes líquidas (por ejemplo, PEG)
 - Estabilidad en condiciones alcalinas.

El uso de una mezcla de cualquiera de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente es apropiado en composiciones de la presente invención, por ejemplo, mezclas de alcoholes alcoxilados y alcoholes alcoxilados que

contienen grupos hidroxilo, siempre que sean líquidos y tengan un número mayor de moles del grupo alcoxilato superior inferior que del grupo alcoxilato superior en la molécula.

5 Se prefiere que las composiciones detergentes líquidas de la invención comprendan 2-30 % en peso del tensioactivo no iónico alcoxilato de alcohol graso mixto líquido más preferiblemente 3-25 % en peso, tal como 5-20 % en peso. Si la composición de la invención está presente como parte de una composición de dosis unitaria de múltiples fases, entonces preferiblemente los tensioactivos no iónicos reivindicados están presentes en una cantidad de 0,1 % en peso a 15 % en peso, más preferiblemente de 0,5 % en peso a 10 % en peso, tal como 0,5 a 7,5 % en peso basado en la composición de dosis unitaria total.

10 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la película de las moléculas de tensioactivo que cubren la superficie de la vajilla y el lavavajillas impide la deposición de carbonato de calcio sobre las superficies y por lo tanto ayuda a la reducción en manchas y mejora el brillo de las superficies que están siendo tratadas. Un segundo e inesperado efecto beneficioso es un aumento del "arrastré" del tensioactivo desde el ciclo de lavado principal al ciclo de aclarado en la máquina de lavado de lavavajillas automático debido a la alta concentración de tensioactivo. Esto es importante para los detergentes multibeneficio, ya que se utilizan sin adicionar el extra aclarado en el depósito provisto en el lavavajillas.

20 Muchos procesos tecnológicos requieren el control de la dispersión de líquido sobre superficies sólidas. Cuando una gota se coloca en una superficie, puede mojar completamente, mojar parcialmente o no mojar la superficie. La humectación se puede definir en términos del ángulo ° de contacto de una gotita de líquido sobre una superficie particular, con un ángulo de contacto menor que significa mayor humectación; un ángulo de contacto entre 0° y 90° se define como altamente humectante, siendo 0° definido como totalmente humectante.

25 Al reducir la tensión superficial con los tensioactivos reivindicados, se puede hacer que el material no humectante para agua se humedezca parcial o completamente. Los tensioactivos se absorben en las interfaces líquido-vapor, sólido-líquido y sólido-vapor, que modifican el comportamiento de humectación de los materiales hidrófobos para reducir la energía libre. Cuando los surfactantes se absorben sobre una superficie hidrófoba, los grupos de la cabeza polar se enfrentan a la solución con la cola apuntando hacia fuera. En superficies más hidrófobas, los tensioactivos pueden formar una bicapa sobre el sólido, haciendo que se vuelva más hidrófilo. A medida que los tensioactivos son absorbidos, la tensión superficial del sólido-vapor aumenta y los bordes de la gota se vuelven hidrófilos. Como resultado, la caída se extiende y la aparición de manchas se reduce.

30 Este procedimiento es dependiente del tiempo, y el radio de caída dinámico se puede caracterizar cuando la gota comienza a propagarse. Los cambios de ángulo de contacto se basan en la siguiente ecuación:

$$\cos \theta(t) = \cos \theta_0 + (\cos \theta_\infty - \cos \theta_0) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

- θ_0 es el ángulo de contacto inicial
- θ_∞ es el ángulo de contacto final
- τ es la escala de tiempo de transferencia de tensioactivo

35 Las propiedades humectantes de un tensioactivo son por lo tanto clave para su rendimiento en composiciones detergentes usadas en superficies duras, tales como composiciones de lavado de vajillas, ya que regulan la cantidad de manchas dejadas en superficies como resultado del secado de gotitas de agua separadas de forma desigual.

c) adyuvantes de detergencia

40 Las composiciones de la invención comprenden un adyuvante de detergencia. Un adyuvante de detergencia también se puede incluir en cualquier composición detergente adicional usada en una composición de dosis unitaria de múltiples fases con la composición de la invención. Las composiciones detergentes pueden comprender cantidades convencionales de adyuvantes de detergencia detergentes que pueden estar basados en fósforo o basados en no fósforo, o una combinación de ambos tipos. Los adyuvantes de detergencia apropiados son bien conocidos en la técnica.

45 Si se van a utilizar adyuvantes de detergencia que contienen fósforo, entonces se prefiere que se utilicen monofosfatos, difosfatos, tripolifosfatos, polifosfonatos o polifosfatos oligoméricos. Se prefieren las sales de metales alcalinos de estos agentes, en particular las sales de sodio. Un adyuvante de detergencia que contiene fósforo especialmente preferido es tripolifosfato de sodio (STPP). Se pueden usar cantidades convencionales de los adyuvantes de detergencia que contienen fósforo en las composiciones detergentes sólidas, por lo general en el

intervalo desde 15 % en peso a 80 % en peso, tal como 20 % en peso a 75 % en peso, más preferiblemente 25 % en peso a 60 % en peso.

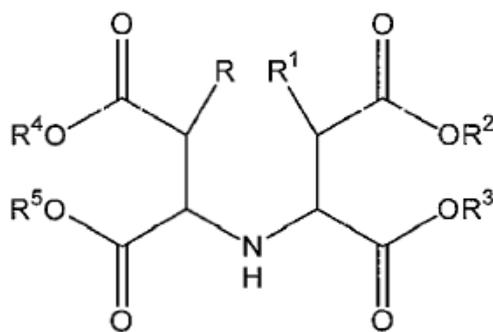
5 El adyuvante de detergencia que no contiene fósforo puede ser moléculas orgánicas con un grupo o grupos carboxílicos, compuestos basados en aminoácidos, un compuesto basado en succinato o una mezcla de los mismos. El término "compuesto basado en succinato" y "compuesto basado en ácido succínico" se usan indistintamente en el presente documento y estos compuestos se describen adicionalmente a continuación.

10 Se pueden usar compuestos adyuvantes de detergencia que sean moléculas orgánicas seleccionadas entre ácidos policarboxílicos monoméricos solubles en agua y/o sus formas ácidas de acuerdo con la invención. Los ácidos policarboxílicos apropiados incluyen ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos. Ejemplos apropiados de tales compuestos incluyen ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido láctico, ácido (etil-enedioxi)diacético, ácido tartrónico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido malónico, ácido diglicólico y ácido fumárico y sales y derivados de los mismos, especialmente las sales solubles en agua de los mismos. Las sales preferidas de los compuestos mencionados anteriormente son las sales de amonio y/o de metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo, las sales de amonio, litio, sodio, potasio o calcio, y las sales particularmente preferidas son las sales de sodio. Estos ácidos se pueden usar en su forma monomérica u oligomérica. Un adyuvante de detergencia especialmente preferido es citrato de sodio.

20 Ejemplos preferidos de compuestos basados en aminoácidos de acuerdo con la invención son MGDA (ácido metilglicinodiacético, y sales y derivados de los mismos) y GLDA (ácido N, N-diacético glutámico) y sales y derivados de los mismos. Otros adyuvantes de detergencia apropiados se describen en el documento US 6,426,229 que se incorpora en el presente documento por referencia. Un compuesto MGDA preferido es una sal de ácido metilglicinodiacético. Las sales apropiadas incluyen la sal de triamonio, la sal tripotásica y, preferiblemente, la sal trisódica. Un compuesto GLDA preferido es una sal de ácido diacético glutámico. Las sales apropiadas incluyen la sal de tetraamonio, la sal tetrapotásica y, preferiblemente, la sal tetrasódica. Especialmente preferidas son las sales de sodio de los mismos.

25 En particular, adyuvantes de detergencia apropiados incluyen; por ejemplo, ácido aspártico-ácido N-monoacético (ASMA), ácido aspártico-ácido N, N-diacético (ASDA), ácido iminodisuccínico (IDA), ácido aspártico-ácido N-monopropiónico (ASMP), ácido N-(2-sulfometil) aspártico (SMAS), ácido N-(2-sulfoetil) aspártico (SEAS), ácido N-(2-sulfometil) glutámico (SMGL), ácido N-(2-sulfoetil) glutámico (SEGL), ácido N-metiliminodiacético (MIDA), ácido α -alanina-N, N-diacético (α -ALDA), ácido β -alanina-N,N-diacético (β -ALDA), ácido serina-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserina N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanina-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico - ácido N, N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico -ácido N, N-diacético (SLDA), ácido taurina-N,N-diacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y sales de metales alcalinos o sales de amonio de los mismos.

Los compuestos de succinato preferidos se describen en el documento US-A-5,977,053 y tienen la fórmula:



35 en la que R, R¹, independientemente uno de otro, representan un H u OH, R², R³, R⁴, R⁵, independientemente uno de otro, representan un catión, hidrógeno, iones de metales alcalinos e iones amonio, iones amonio de fórmula general R⁶R⁷R⁸R⁹N⁺ y R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, independientemente uno de otro, que representan 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 carbono. El ácido iminodisuccínico (IDS) y el ácido (hidroxi) iminodisuccínico (HIDS) y sales de metales alcalinos o sales de amonio de los mismos son sales del adyuvante de detergencia especialmente preferidas a base de succinato. Especialmente preferidas son las sales de sodio de las mismas.

MGDA, GLDA, IDS e HIDS son adyuvantes de detergencia basados en succinatos y basados en aminoácidos especialmente preferidos de acuerdo con la presente invención y también se pueden usar mezclas de los mismos.

45 Se puede usar cualquier forma apropiada de los compuestos basados en aminoácidos y succinatos en los párrafos anteriores.

Se pueden usar cantidades convencionales de estos adyuvantes de detergencia libres de fósforo, por lo general con una cantidad en el intervalo desde 20 % en peso a 80 % en peso, tal como 25 o 30 % en peso a 60 o 70 % en peso.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se puede usar una mezcla de un adyuvante de detergencia que contiene fósforo tal como STPP y un adyuvante de detergencia que no contiene fósforo tal como MGDA, GLDA, IDS, HIDS y/o citratos. Las proporciones en peso de cada adyuvante de detergencia se pueden seleccionar de acuerdo con las necesidades del formulador.

Preferiblemente, la cantidad total de adyuvante de detergencia presente en la composición es al menos 10 % en peso y más preferiblemente al menos 15 % en peso, preferiblemente en una cantidad de hasta 80 % en peso, preferiblemente hasta 65 % en peso, más preferiblemente hasta 60 % en peso. La cantidad real utilizada en las composiciones dependerá de la naturaleza del adyuvante de detergencia usado.

d) ingredientes opcionales

Las composiciones detergentes de la invención también pueden comprender ingredientes opcionales adicionales además del tensioactivo reivindicado. Estos ingredientes también pueden estar presentes en cualquier otra composición detergente usada junto con la composición de la invención para formar una composición detergente de dosis unitaria de múltiples fases. Cuando se hace referencia a continuación a un porcentaje en peso basado, se refiere al porcentaje en peso de la composición que comprende dicho ingrediente. Para la composición de la invención, ésta se basa simplemente en el peso de dicha composición. Cuando la composición forma parte de una composición detergente de dosis unitaria de múltiples fases, la cantidad se indica basándose en el peso de esa parte de la composición de dosis unitaria de múltiples fases que contiene el ingrediente especificado.

Además de los tensioactivos líquidos mixtos de alcohol graso alcoxilados particulares descritos anteriormente que son un componente esencial de las composiciones detergentes de la invención, pueden comprender también uno o más tensioactivos adicionales. Cualquier otra composición detergente utilizada con las composiciones de la invención en las composiciones de dosis unitarias de múltiples fases de la invención puede comprender también tensioactivo como se describe en el presente documento.

Si está presente cualquier tensioactivo adicional, puede ser cualquiera de tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, anfóteros o zwitteriónicos o mezclas de los mismos, aunque los tensioactivos catiónicos son menos preferidos. Muchos de tales tensioactivos apropiados se describen en Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 22, pp. 360-379, "Surfactants and Detergent Systems", incorporado en el presente documento como referencia.

Para las composiciones para lavado automático de vajillas de acuerdo con la presente invención se prefieren especialmente tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos no iónicos adicionales que se pueden usar incluyen cualquier tensioactivo no iónico sólido y cualquier tensioactivo no iónico que no contenga más del alcoxilato inferior que del alcoxilato superior.

Los tensioactivos no iónicos adicionales que se pueden usar (excepto cualquiera que caiga en la clase de tensioactivos líquidos mixtos no iónicos de alcohol graso de alcoxilato esenciales arriba) incluyen tensioactivos no iónicos etoxilados preparados por la reacción de un monohidroxicanol o alquifenol con 6 a 20 átomos de carbono que no son líquidos o que no contienen más del alcoxilato inferior que del alcoxilato superior.

Preferiblemente, los tensioactivos tienen al menos 12 moles particularmente preferidos al menos 16 moles, y aún más preferiblemente al menos 20 moles, tales como al menos 25 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquifenol. Los tensioactivos no iónicos particularmente preferidos apropiados para usar como tensioactivos no iónicos adicionales son los de un alcohol graso de cadena lineal con 16-20 átomos de carbono y al menos 12 moles, particularmente preferidos al menos 16 y aún más preferidos al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Los tensioactivos no iónicos de alcohol graso adicionales se pueden preparar como se ha descrito anteriormente para los tensioactivos mixtos no iónicos de alcohol graso de alcoxilato.

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

Preferiblemente, la cantidad total de tensioactivos no iónicos está en una cantidad desde 0,1 % en peso a 20 % en peso, más preferiblemente de 0,5 % en peso a 15 % en peso, tal como 1 a 10 % en peso basado en el peso de la(s) composición(es) que comprende(n) el tensioactivo.

Un ingrediente opcional especialmente preferido en las composiciones detergentes de la invención es un polímero. Los polímeros apropiados incluyen los que comprenden grupos policarboxílicos tales como homopolímeros y copolímeros de poliacrilato y sales de los mismos. Los copolímeros de ácidos policarboxílicos tales como ácidos

acrílicos con monómeros sulfonados se prefieren especialmente de acuerdo con la presente invención, ya que se ha encontrado que la combinación de un polímero sulfonado con el sistema tensioactivo reivindicado proporciona beneficios significativos en propiedades de brillo y antimanchas de la composición detergente.

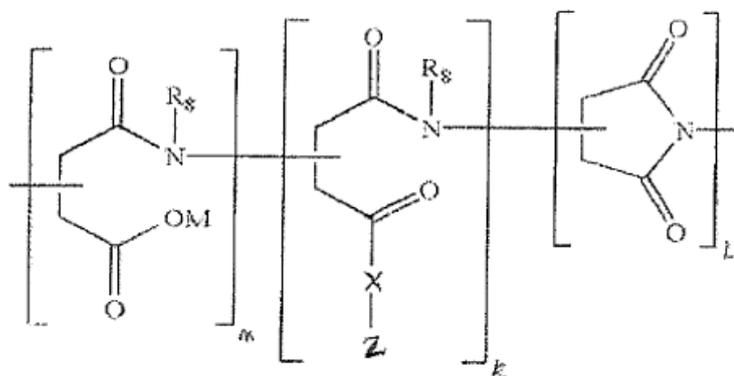
5 Ejemplos preferidos de los polímeros sulfonados incluyen copolímeros de $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8\text{R}^4-\text{SO}_3\text{X}$ en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son independientemente alquilo de 1 a 6 carbonos o hidrógeno, y X es hidrógeno o álcali con cualquier otras unidades de monómero apropiadas, incluyendo ácido acrílico, fumárico, maleico, itacónico, aconítico, mesacónico, citracónico y metilmalónico modificado, o sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, alquileo, vinilmetil éter, estireno y cualquier mezcla de los mismos. Otros monómeros sulfonados apropiados para
 10 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 alilsulfónico, ácido metilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3- (2-propenilo) propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propenen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato 3-sulfopropilo, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales solubles en agua de los mismos. Los polímeros sulfonados apropiados también se describen en el documento US 5308532 y en el documento WO 2005/090541.

15 Se prefiere especialmente que el polímero sulfonado comprenda monómeros de un ácido carboxílico y un monómero sulfonado, especialmente ácido acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS). Es más preferido que el polímero sulfonado sea un copolímero de ácido acrílico y AMPS, especialmente en una proporción en peso (de los monómeros) de 50:50 a 90:10, tal como de 70:30 a 80:20.

20 Cuando está presente un polímero sulfonado, está preferiblemente presente en la composición detergente de la invención en una cantidad de al menos 0,5 % en peso, preferiblemente de al menos 1 % en peso, más preferiblemente de al menos 2 % en peso, y más preferiblemente al menos 3 % en peso, hasta 40 % en peso, preferiblemente hasta 30 % en peso, más preferiblemente hasta 20 % en peso, y más preferiblemente hasta 15 % en peso.

25 En una realización de la invención para una composición de dosis unitaria de múltiples fases, se prefiere que un polímero sulfonado esté presente en la composición detergente de la invención y en al menos una composición detergente adicional que forme al menos otra fase de la composición de dosis unitaria de múltiples fases.

También es posible incluir un polímero que es un derivado de ácido poliaspártico de fórmula (I):



(I)

en la que:

30 **M** se selecciona del grupo H, metales alcalinos, amonio, alquilamonio opcionalmente sustituido o una mezcla de los mismos;

X se selecciona del grupo NR^1 , O y S o una mezcla de los mismos, en la que R^1 es H o hidrocarbilo C_{1-20} opcionalmente sustituido con hidroxilo o alquilo C_{1-8} ;

Z es R^2Y_n , en el que:

35 R^2 se selecciona del grupo que comprende: alquilo C_{1-20} lineal o ramificado, aralquilo C_{5-20} , cada uno opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-8} o alquilo C_{3-10} cíclico, en la que el aralquilo puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O y S; y

$-R^3-(R^3O)_p$ o $-R^5-(N(R^4)R^5)_q$ lineal y ramificado) en los que R^3 y R^5 se seleccionan de alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado y en la que R^4 se selecciona del mismo grupo que R^1 y p y q son números enteros desde 1 a 100;

5 **cada Y** se selecciona independientemente del grupo de sustituyentes hidrófilos que contienen OH; OR^{10} ; SO_3M ; SO_2M ; SO_3R^{11} ; SO_2R^{12} ; OSO_3M ; OSO_2M ; OSO_3R^{11} ; OSO_2R^{12} ; PO_3M ; PO_2M , PO_3R^{11} ; PO_2R^{12} ; OPO_3M ; OPO_2M , OPO_3R^{11} ; OPO_2R^{12} ; COOM; COOR en la que R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo definido para R^6 ; y/o el grupo de sustituyentes hidrófobos que contienen $NR^{14}R^{15}$ y $NR^{14}R^{15}R^{16}$ en los que R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, alquilo C_{3-10} cíclico o aralquilo C_{5-20} , cada uno opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-8} o alquilo C_{3-10} cíclico, en el que el aralquilo puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O y S;

10 R_8 es H o se selecciona del mismo grupo que R^2 ;

con la condición de que cuando X es NR^1 , entonces Y no es SO_3M , SO_2M , SO_3R^{11} , SO_2R^{12} , OSO_3M , OSO_2M , OSO_3R^{11} u OSO_2R^{12} ;

n es un número entero desde 1 a 20;

k, **l** son cada uno independientemente números enteros de 0 a 860; y

15 **m** es un número entero desde 1 a 860.

De acuerdo con una realización adicional del primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende un compuesto de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente en la que:

M se selecciona del grupo H, metales alcalinos, amonio, alquilamonio opcionalmente sustituido o una mezcla de los mismos;

20 **X** se selecciona del grupo NR^1 , O y S o una mezcla de los mismos, en la que R^1 es H o hidrocarbilo C_{1-20} opcionalmente sustituido con hidroxilo o alquilo C_{1-8} ;

Z es R^2Y_n , en la que

25 **R²** se selecciona del grupo que comprende: alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, aralquilo C_{5-20} , cada uno opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-8} o alquilo C_{3-10} cíclico, en la que el aralquilo puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O y S; y

$-R^3-(R^3O)_p$ o $-R^5-(N(R^4)R^5)_q$ lineal y ramificado) en los que R^3 y R^5 se seleccionan de alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado y en la que R^4 se selecciona del mismo grupo que R^1 y p y q son números enteros desde 1 a 100;

30 **cada Y** se selecciona independientemente del grupo de sustituyentes hidrófilos que contienen OH; OR; SO_3M ; SO_2M ; SO_3R^{11} ; SO_2R^{12} ; OSO_3M ; OSO_2M ; OSO_3R^{11} ; OSO_2R^{12} ; PO_3M ; PO_2M , PO_3R^{11} ; PO_2R^{12} ; OPO_3M ; OPO_2M , OPO_3R^{11} ; OPO_2R^{12} ; COOM; COOR¹³ en los que R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} se seleccionan cada uno independientemente entre sí del grupo definido para R^6 ; y/o el grupo de sustituyentes hidrófobos que contienen H, $NR^{14}R^{15}$ y $NR^{14}R^{15}R^{16}$, en las que R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, alquilo C_{3-10} cíclico o aralquilo C_{5-20} , cada uno opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-8} o alquilo C_{3-10} cíclico, en el que el aralquilo puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O y S;

35 R_8 es H o se selecciona del mismo grupo que R^2 ;

con la condición de que la relación molar de sustituyentes hidrófobos: hidrófilos sea desde 1:1,1 a 1:1000.

n es un número entero desde 1 a 20;

k, **l** son cada uno independientemente números enteros desde 0 a 860; y

m es un número entero desde 1 a 860.

40 Los derivados de ácido poliaspártico se pueden incluir en las composiciones de la invención en cantidades de 0,1-40 % en peso, tales como 5-30 % en peso.

Las composiciones de la invención pueden comprender también uno o más espesantes para controlar su viscosidad. Cualquier espesante apropiado como se conoce en la técnica se puede usar con gomas, polímeros y geles que son preferidos. Por ejemplo, polietilenglicoles, por ejemplo, se puede usar PEG con un peso molecular en el intervalo de 5000 a 15.000 como espesante. Los espesantes están por lo general presentes en cantidades de hasta 2 % en peso.

45

- La composición detergente de la invención puede comprender también uno o más agentes de control de la espuma y de hecho esto se prefiere. Los agentes de control de la espuma apropiados para este propósito son todos los usados convencionalmente en este campo, tales como, por ejemplo, siliconas y sus derivados y aceite de parafina. Los agentes de control de la espuma están preferiblemente presentes en la composición en cantidades de 0,5 % en peso o menos del peso total de la composición.
- Las composiciones detergentes de la invención pueden comprender también cantidades menores, convencionales, de conservantes, tintes, colorantes y perfume según se desee. Tales ingredientes están por lo general presentes en cantidades de hasta 2 % en peso.
- Los disolventes también se pueden incluir en las composiciones detergentes líquidas de la invención, por ejemplo, glicoles tales como 1,2 propilenglicol. Por lo general, los disolventes, si se utilizan, están presentes en cantidades de hasta 10 % en peso, preferiblemente en cantidades de hasta 5 % en peso.
- Las composiciones detergentes de la invención pueden comprender compuestos blanqueadores, aunque generalmente estarán sustancialmente exentas de compuestos blanqueadores. La composición detergente de la invención también se puede usar como parte de una composición detergente de dosis unitaria de múltiples fases. En este caso, las otras composiciones detergentes que constituyen la composición detergente de dosis unitaria de múltiples fases pueden comprender un compuesto blanqueador y preferiblemente lo hacen.
- Cualquier compuesto blanqueador convencional se puede usar en cualquier cantidad convencional en ya sea la composición de la invención o en cualquier otra composición detergente que forme parte de la composición detergente de dosis unitaria de múltiples fases.
- Cuando está presente un blanqueador, está preferiblemente presente en la composición relevante en una cantidad de al menos 1 % en peso, más preferiblemente de al menos 2 % en peso, más preferiblemente de al menos 4 % en peso. Preferiblemente está presente en la composición relevante en una cantidad de hasta 30 % en peso, más preferiblemente hasta 20 % en peso, y más preferiblemente hasta 15 % en peso. Se prefieren especialmente cantidades de 1 % a 30 % en peso del componente blanqueador.
- Más preferiblemente, el blanqueador se selecciona entre compuestos peróxidos inorgánicos y perácidos orgánicos y las sales derivadas de los mismos.
- Ejemplos de perhidratos inorgánicos incluyen persulfatos tales como peroximonopersulfato (KMPS), perboratos o percarbonatos. Los perhidratos inorgánicos son normalmente sales de metales alcalinos, tales como sales de litio, sodio o potasio, en particular sales de sodio. Los perhidratos inorgánicos pueden estar presentes en el detergente como sólidos cristalinos sin protección adicional. Sin embargo, para ciertos perhidratos es ventajoso utilizarlos como composiciones granuladas dotadas de un recubrimiento que proporciona a los productos granulados una vida útil más larga.
- El percarbonato preferido es percarbonato de sodio 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 preferiblemente en forma recubierta para aumentar su estabilidad.
- Los perácidos orgánicos incluyen todos los perácidos orgánicos tradicionalmente usados como blanqueadores, incluyendo, por ejemplo, ácido perbenzoico y ácidos peroxicarboxílicos tales como ácido mono- o diperoxiftálico, ácido 2-octildiperoxisuccínico, ácido diperoxidodecanodicarboxílico, ácido diperoxi-azelaico y ácido imidoperoxicarboxílico y, opcionalmente, las sales de los mismos. Especialmente preferido es el ácido ftalimidoperhexanoico (PAP).
- Cuando una composición de la invención, o una composición de dosis unitaria que comprende una composición de la invención, comprende un blanqueador, puede comprender también uno o más activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo dependiendo de la naturaleza del compuesto blanqueador. Se puede incluir cualquier activador de blanqueo apropiado, por ejemplo, TAED. Se puede usar cualquier catalizador de blanqueo apropiado, por ejemplo, acetato de manganeso o complejos de manganeso dinuclear tales como los descritos en EP-A-1, 741, 774. Se pueden usar cantidades convencionales, por ejemplo, en cantidades desde 1 a 30 % en peso, más preferiblemente desde 5 a 25 % en peso y más preferiblemente desde 10 a 20 % en peso basado en el peso de la parte de la composición que comprende el blanqueador.
- Las composiciones detergentes de la invención, u otras composiciones detergentes incluidas en las composiciones de dosis unitarias de múltiples fases, pueden comprender uno o más agentes anticorrosivos, especialmente cuando las composiciones detergentes son para su uso en operaciones de lavado automático de vajillas. Estos agentes anticorrosión pueden proporcionar beneficios contra la corrosión del vidrio y/o metal y el término abarca agentes que están destinados a prevenir o reducir el empañado de metales no ferrosos, en particular de plata y cobre. Puede ser deseable incluir más de un tipo de agente anticorrosión para proporcionar protección contra la corrosión de vidrio y metales.

Los ácidos organofosfóricos se usan a menudo como inhibidores de la corrosión. Se prefieren los ácidos difosfóricos y sus sales de acuerdo con la presente invención, siendo especialmente preferidas las sales tetrasódica y disódica. El ácido 1, hidroxil, etilideno 1,1-difosfórico (HEDP) y se prefieren especialmente las sales tetrasódicas o disódicas. El ácido organofosfórico se utiliza preferiblemente en una cantidad desde 0,05 a 10 % en peso, tal como 0,1 a 7,5 % en peso basado en el peso de la composición en la que está presente.

Se sabe que incluye una fuente de iones multivalentes en composiciones detergentes y, en particular, en composiciones de lavado automático de vajillas, para obtener beneficios contra la corrosión. Por ejemplo, se han incluido iones multivalentes y especialmente iones de zinc, bismuto y/o manganeso por su capacidad para inhibir tal corrosión. En los documentos WO 94/26860 y WO 94/26859 se mencionan sustancias redox activas orgánicas e inorgánicas que se conocen como apropiadas para su uso como inhibidores de la corrosión de plata/cobre. Las sustancias inorgánicas redox activas apropiadas son, por ejemplo, sales metálicas y/o complejos metálicos elegidos del grupo que consiste en sales de zinc, bismuto, manganeso, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio y/o complejos, estando los metales en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. Las sales metálicas y/o complejos metálicos particularmente apropiados se eligen del grupo que consiste en MnSO₄, citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetato de Mn(II), Mn(II) [1-hidroxietano-1,1-difosfonato], V₂O₅, V₂O₄, VO₂, TiOSO₄, K₂TiF₆, K₂ZrF₆, CoSO₄, Co(NO₃)₂ y Ce(NO₃)₃. Se puede usar cualquier fuente apropiada de iones multivalentes, siendo la fuente elegida preferiblemente entre sulfatos, carbonatos, acetatos, gluconatos y compuestos de metal-proteína. Las sales de zinc son inhibidores de la corrosión especialmente preferidos.

Los agentes anticorrosión de plata/cobre preferidos son benzotriazol (BTA) o bis-benzotriazol y derivados sustituidos de los mismos. Otros agentes apropiados 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 totalmente sustituidos. Los sustituyentes apropiados son grupos alquilo C₁₋₂₀ de cadena lineal o ramificada e hidroxilo, tio, fenilo o halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo. Un benzotriazol sustituido preferido es toliltriazol (TTA).

Por lo tanto, un ingrediente opcional especialmente preferido de acuerdo con la presente invención es una fuente de iones multivalentes tales como los mencionados en los párrafos inmediatamente anteriores y en particular compuestos que comprenden iones de zinc, bismuto y/o manganeso y/o benzotriazol, incluyendo benzotriazoles sustituidos. En particular, se prefieren una fuente de iones zinc y benzotriazol no sustituido como agentes anticorrosivos y una mezcla de estos dos ingredientes es especialmente preferida de acuerdo con la invención.

Cualquier cantidad convencional de los agentes anticorrosión se puede incluir en las composiciones detergentes sólidas de la invención. Sin embargo, se prefiere que estén presentes en una cantidad total desde 0,01 % en peso a 5 % en peso, preferiblemente 0,05 % en peso a 3 % en peso, más preferiblemente 0,1 a 2,5 % en peso, tal como 0,2 % en peso a 2 % en peso basándose en el peso total de la composición. Si se utiliza más de un agente anticorrosión, las cantidades individuales pueden estar dentro de las cantidades anteriores dadas, pero las cantidades totales preferidas siguen siendo aplicables.

Las composiciones de la invención pueden comprender opcionalmente una o más enzimas. Cualquier tipo de enzima que se usa por lo general en composiciones detergentes se puede incluir en las composiciones de la presente invención. Se prefiere que la(s) enzima(s) se seleccione(n) entre proteasas, lipasas, amilasas, celulasas, lacasas, catalasas y peroxidasas. Es más preferido que las enzimas proteasa y/o amilasa estén incluidas en las composiciones de acuerdo con la invención, ya que tales enzimas son especialmente eficaces en composiciones detergentes para el lavado de vajillas. Cualquier especie apropiada de estas enzimas se puede usar según se desee. Se pueden usar cantidades convencionales de tales enzimas.

Las composiciones de acuerdo con la invención y/o cualquier composición detergente utilizada con ellas en una composición de dosis unitaria de múltiples fases, pueden comprender también una fuente de acidez o una fuente de alcalinidad (para obtener el pH deseado en la disolución).

Una fuente de alcalinidad puede ser adecuadamente cualquier compuesto básico apropiado, por ejemplo, cualquier sal de una base fuerte y un ácido débil. Cuando se desea una composición alcalina, los silicatos están entre las fuentes apropiadas de alcalinidad. Los silicatos preferidos son silicatos de sodio tales como disilicato de sodio, metasilicato de sodio y filosilicatos cristalinos. Otras fuentes apropiadas de alcalinidad pueden ser un carbonato o bicarbonato (tal como las sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo con carbonato de sodio siendo especialmente preferido). Una fuente de acidez puede ser adecuadamente cualquier compuesto ácido apropiado, por ejemplo, un ácido policarboxílico. Se pueden usar cantidades convencionales de la fuente de alcalinidad o acidez.

Las composiciones detergentes se pueden preparar por cualquier procedimiento apropiado. Sin embargo, se ha encontrado que exhiben una estabilidad especialmente buena si se producen mezclando los ingredientes juntos a una temperatura en el intervalo desde 25-50°C, preferiblemente desde 30-40°C. Se ha descubierto que esto da como resultado composiciones líquidas que por lo general muestran una buena estabilidad durante al menos tres meses a temperatura ambiente.

La presente invención también proporciona un procedimiento para mejorar el brillo y/o inhibir manchas en superficies duras tales como utensilios de cocina y especialmente artículos de vidrio. En particular, el procedimiento se lleva a cabo tratando artículos de artículos de cocina en un lavavajillas automático mediante la etapa de poner en contacto una composición detergente de acuerdo con ya sea el primer o segundo aspecto de la invención con artículos de utensilios de cocina durante un ciclo de lavado de vajillas. Las condiciones apropiadas para efectuar la eliminación se emplean en el procedimiento y por lo general implican contacto en condiciones acuosas y usualmente a una temperatura en el intervalo desde 15-70°C, tal como 30-70°C.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se prefiere que la composición detergente de la invención forme una parte de una composición de lavado de vajillas global, tal como una composición de dosis unitaria de múltiples fases. Una composición detergente de dosis unitaria está diseñada para usarse como una sola porción de composición detergente en una sola operación de lavado. Por supuesto, una o más de tales porciones individuales se pueden usar en una operación de limpieza si se desea. El detergente adicional puede ser de cualquier forma física, por ejemplo, líquido, polvo, gránulos, cuerpo conformado, etc.

Un tipo de composición de dosis unitaria preferida de acuerdo con la presente invención comprende la composición detergente de la invención al menos parcialmente envuelta en un embalaje soluble en agua o dispersable en agua. De este modo, esta es una composición detergente de dosis unitaria destinada a ser consumida en una sola operación de lavado. Se prefiere que el material de embalaje soluble en agua o dispersable en agua envuelva completamente la composición detergente. En este aspecto, la composición detergente de la invención puede estar presente dentro del embalaje soluble o dispersable en agua por sí sola (por ejemplo, como gel encerrado en un embalaje de un solo compartimento soluble en agua) o puede formar parte de un embalaje soluble en agua que contiene dos o más composiciones detergentes diferentes. En esta última disposición se prefiere que el embalaje soluble en agua sea un embalaje de múltiples compartimentos, conteniendo cada compartimento una o más composiciones detergentes.

De acuerdo con una realización de la invención, se prefiere que el embalaje soluble en agua o dispersable en agua comprenda una pluralidad de compartimentos, por lo general de 2 a 5 compartimentos. Esto tiene la ventaja de permitir que los ingredientes incompatibles de la formulación global se separen físicamente entre sí lo que puede aumentar la estabilidad de la composición total.

El embalaje soluble en agua o dispersable en agua que comprende el detergente de la invención puede ser de cualquier forma apropiada, por ejemplo, una bolsita flexible o un cuerpo autoportante tal como uno con una base sustancialmente plana y paredes laterales verticales cuyo recipiente está por lo general cerrado con una tapa de película. En algunas realizaciones de la invención, puede comprender un recipiente parcialmente preformado. Ejemplos preferidos de tales recipientes incluyen cápsulas de gelatina, tales como las empleadas en aplicaciones de medicamentos. Cuando se usa gelatina, se apreciará que la formulación y la naturaleza física de la gelatina pueden ser cautelosas. Por ejemplo, la gelatina puede ser una gelatina dura o una gelatina blanda (que tiene un componente plastificante tal como agua, glicerina, mono-propilenglicol o polietilenglicol).

Como se ha indicado anteriormente, el embalaje soluble en agua o dispersable en agua puede estar en forma de un cuerpo autoportante. Preferiblemente, este es un cuerpo autoportante con una base sustancialmente plana y paredes laterales verticales que por lo general se cierra con una tapa de película. Dicho cuerpo puede ser de cualquier forma, pero por lo general tendrá una sección transversal sustancialmente cuadrada o rectangular. El embalaje también puede no estar en forma de un recipiente amurallado sino en su lugar una forma, que es sustancialmente autoportante (opcionalmente con poros/aberturas). El cuerpo autoportante preferiblemente comprende una matriz. La matriz puede estar formada del material usado para la película del embalaje o alternativamente la matriz puede comprender un segundo material. Materiales adyuvantes de detergencia de matriz preferidos incluyen gelatina, especialmente en una mezcla con glicerina, opcionalmente con agua. Otro material adyuvante de detergencia de matriz preferido es polietilenglicol (PEG) que tiene una masa molecular de 3000 o superior, por ejemplo, tal como 6000, 8000, 20000, 35000 u 8 millones.

Generalmente, el embalaje tiene una dimensión máxima en al menos un plano entre 5 y 60 mm, preferiblemente entre 10 y 50 mm, tal como entre 20 y 45 mm. Se apreciará que el tamaño del embalaje variará de acuerdo con los deseos del formulador del producto detergente de dosis unitaria y del uso previsto del embalaje. Se prefiere especialmente que el embalaje tenga esta dimensión en al menos dos planos y más preferiblemente en tres planos.

El embalaje se puede formar por cualquier procedimiento apropiado, por ejemplo, el procedimiento descrito en el documento WO 2004/081161, cuyo procedimiento se incorpora en el presente documento como referencia. Si el embalaje es un cuerpo autoportante producido por moldeo por inyección, entonces se puede fabricar de acuerdo con el procedimiento divulgado en el documento EP-A-1232100 que se incorpora en el presente documento como referencia.

Cuando el embalaje que comprende la composición detergente es una bolsita flexible, el procedimiento puede comprender la etapa de envolver la composición detergente con al menos una hoja del material usado para formar el embalaje, especialmente una lámina flexible del material de embalaje.

Una forma de producir el embalaje soluble en agua o dispersable en agua en forma de una bolsita que contiene la composición detergente de la invención es formar una cavidad en una primera hoja del material de embalaje usado para formar la bolsita y adicionar la composición detergente antes de que el material de embalaje se cierre para producir la bolsita de embalaje soluble en agua o dispersable en agua. El embalaje puede sellarse mediante la adición de una segunda hoja del material de embalaje sobre la cavidad que contiene la composición detergente y sellarla a la primera hoja del material de embalaje. La primera y la segunda hojas del material de embalaje pueden comprender el mismo o diferente material de embalaje soluble en agua o dispersable, sin embargo, las dos hojas comprenden preferiblemente el mismo material de embalaje.

El embalaje soluble en agua o dispersable en agua se puede formar por cualquier procedimiento convencional apropiado, por ejemplo, modelado con vacío, termoformado o moldeo por inyección dependiendo del tipo de embalaje que se va a producir, por ejemplo, bolsita flexible o recipiente autoportante. Por ejemplo, en un procedimiento de termoconformado, la película puede ser estirada o soplada hacia abajo en un molde. De este modo, por ejemplo, la película se calienta a la temperatura de termoconformado usando un conjunto de placa calentadora de termoconformado, y después es aspirada bajo vacío o soplada bajo presión en el molde. Se puede utilizar, si se desea, un termoformado asistido por enchufe y preestiramiento de la película, por ejemplo, soplando la película lejos del molde antes del termoconformado. Un experto en la técnica puede elegir una temperatura, presión o vacío apropiados y tiempo de permanencia para conseguir un embalaje apropiado. La cantidad de vacío o presión y la temperatura de termoconformado utilizada dependen del espesor y la porosidad de la película y del polímero o mezcla de polímeros que se está utilizando. El termoformado de películas de PVOH se conoce y se describe, por ejemplo, en el documento WO 00/55045.

El alcohol polivinílico es un material apropiado del que formar el embalaje dispersable en agua o soluble en agua (véanse más detalles abajo). Una temperatura de moldeo apropiada para PVOH o PVOH etoxilado es, por ejemplo, de 90 a 130 °C, especialmente de 90 a 120 °C. Una presión de moldeo apropiada es, por ejemplo, de 69 a 138 kPa (10 a 20 p.s.i.), especialmente de 83 a 117 kPa (12 a 17 p.s.i.). Un vacío de moldeo apropiado es 0 a 4 kPa (0 a 40 mbar), especialmente 0 a 2 kPa (0 a 20 mbar). Un tiempo de permanencia apropiado es, por ejemplo, de 0,4 a 2,5 segundos, especialmente de 2 a 2,5 segundos.

El material de embalaje usado para producir el embalaje soluble en agua o dispersable en agua es preferiblemente polimérico y se selecciona preferiblemente de alcohol polivinílico, celulosas (incluyendo derivados de celulosa), almidones, gelatina, poliglicóridos, gelatina y copolímeros de poliláctidos, o una mezcla o copolímeros de los mismos. Se prefiere especialmente el alcohol polivinílico como material de embalaje. Los derivados de celulosa preferidos incluyen éter de hidroxipropilcelulosa (HMPC). El material polimérico puede ser un fotopolímero o un copolímero de cualquier monómero apropiado tal como el de los tipos mencionados anteriormente.

El material polimérico soluble en agua o dispersable en agua puede, por ejemplo, estar formado por una película. La película puede ser una sola película, o una película laminada como la descrita en el documento GB-A-2,244,258. Mientras que una sola película puede tener agujeros, es poco probable que las dos o más capas en un laminado tengan agujeros que coincidan.

El espesor de al menos una, y preferiblemente de todas las paredes externas del embalaje soluble en agua o dispersable en agua, puede ser de hasta 2 mm, más preferiblemente de hasta 1 mm, más preferiblemente de 10 a 300 µm, más preferiblemente de 20 a 200 µm, especialmente de 25 a 160 µm, más especialmente de 30 a 150 µm y más especialmente de 30 a 150 µm.

El material de embalaje, por ejemplo, una película se puede producir por cualquier procedimiento, por ejemplo, por extrusión y soplado o por colada. La película puede ser no orientada, orientada monoaxialmente u orientada biaxialmente. Si las capas de la película están orientadas, normalmente tienen la misma orientación, aunque sus planos de orientación pueden ser diferentes si se desea. Las capas en un laminado pueden ser iguales o diferentes. De este modo, cada uno puede comprender el mismo polímero o un polímero diferente.

Ejemplos del material polimérico soluble o dispersable en agua que se puede usar en una película de una sola capa o en una o más capas de un laminado o que se puede usar para moldeo por inyección o moldeo por soplado son poli (alcohol vinílico) (PVOH), derivados de celulosa tales como hidroxipropil metil celulosa (HPMC) y gelatina. Un ejemplo de un PVOH apropiado es PVOH etoxilado. El PVOH puede estar parcial o totalmente alcoholizado o hidrolizado. Por ejemplo, puede ser de 40 a 100 %, preferiblemente de 70 a 92 %, más preferiblemente de aproximadamente 88 % o aproximadamente 92 %, alcoholizado o hidrolizado. Se sabe que el grado de hidrólisis influye en la temperatura a la que el PVOH comienza a disolverse en agua. Una hidrólisis al 88 % corresponde a una película soluble en agua fría (es decir, a temperatura ambiente), mientras que una hidrólisis del 92 % corresponde a una película soluble en agua caliente. Por lo tanto, las características solubles en agua de la película pueden ser controladas.

La invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Otros ejemplos dentro del alcance de la invención serán evidentes para el experto en la técnica.

Ejemplos**Ejemplo 1**

- 5 Se prepararon dos composiciones de lavado automático de vajillas de dosis unitarias de múltiples fases que tienen las formulaciones como se muestra a continuación en la tabla 1, como se describe a continuación. Las composiciones comprenden un gel y también dos composiciones de polvo adicionales designadas en el presente documento como polvo 1 y polvo 2. La composición de gel y las dos composiciones en polvo se colocan en compartimentos separados de un recipiente de alcohol polivinílico preformado moldeado por inyección, soluble en agua que tiene tres compartimentos para formar la composición de dosis unitaria de múltiples fases. Todos los porcentajes se dan como % en peso basándose en el peso total de la composición.
- 10 La formulación 1 comprende una composición detergente en gel comparativa. La formulación 2 es un ejemplo que comprende una composición detergente en gel de acuerdo con la presente invención.
- El polvo 1 se forma mezclando entre sí las cantidades dadas de carbonato de sodio, percarbonato de sodio y tripolifosfato de sodio.
- 15 El polvo 2 se forma mezclando conjuntamente las cantidades dadas de TAED, gránulos de proteasa, gránulos de amilasa, acetato de manganeso y el copolímero sulfonado.
- 20 La composición de gel se forma mezclando el tensioactivo líquido no iónico, los dos espesantes (PEG 6000 y el espesante EO/PO) con el tripolifosfato de sodio (para su uso en gel) en un mezclador Ystral X50/10 a temperatura ambiente, durante 20 minutos a una velocidad de 1000 revoluciones por minuto hasta que produjo una fina dispersión de sólidos y líquidos que formaron un gel. Esta dispersión no mostró ninguna separación de fase apreciable después de tres meses de almacenamiento a temperatura ambiente.

Tabla 1; Formulación 1

Componente en % en peso	Formulación 1 (comparativo)	Formulación 2
Polvo 1		
Carbonato de sodio	8,0	8,0
Percarbonato de sodio	15,0	15,0
Tripolifosfato de sodio (STPP)	45,0	45,0
Polvo 2		
TAED	5,0	5,0
Gránulos de proteasa	1,0	1,0
Gránulos de amilasa	0,5	0,5
Acetato de manganeso	0,5	0,5
Copolímero sulfonado *1	8,0	8,0
Composición de gel		
Tensioactivo no iónico líquido (C ₁₁ -EO ₅ -PO ₅),	5,0	0,0
Tensioactivo no iónico líquido (C ₁₂ -C ₁₅ -EO ₈ -PO ₄),	0,0	5,0
Tripolifosfato de sodio (STPP) para gel	10,0	10,0
PEG 6000 como espesante	1,5	1,5
Espesante estadístico de EO-PO con relación molar 4:1 y Mw 12000g/mol.	0,5	0,5

% en peso total	100,0	100,0
pH medido a 1 % en peso en agua a 20°C	9,8	9,8
* 1 Disponible en Rohm and Haas, un copolímero de ácido acrílico y AMPS en una proporción de peso de 74:26.		

5 Para ambas formulaciones, se colocaron 8,5 g de polvo 1 en un primer compartimiento de la cápsula soluble en agua de alcohol polivinílico. Se colocaron 4,5 g de polvo 2 en un segundo compartimiento de la cápsula soluble en agua de alcohol polivinílico. Se colocaron 3,0 g de la composición de gel en un tercer compartimiento de la cápsula soluble en agua de alcohol polivinílico. La cápsula rellena soluble en agua se selló después con una película soluble en agua de alcohol polivinílico (Monosol PT 75). El peso de la cápsula fue de 2,5 g. De este modo, el peso total de la cápsula rellena fue de 18,5 g.

Ejemplo 2

10 La formulación 1 y la formulación 2 se ensayaron en cuanto a su perfil de brillo/propiedades antimanchas en una máquina de lavado de vajillas Bosch SGS058M02EU/36 usando el programa Eco 50°C + velocidad Vario (sin función 3 en 1) siguiendo el procedimiento de rendimiento de aclarado como se describe a continuación.

15 Se adicionó una cápsula de acuerdo con la formulación 1 o la formulación 2 en la cámara de dosificación del lavavajillas y la máquina se hizo funcionar en el programa de lavado de vajillas anterior. El lavavajillas se cargó con cristalería (vasos largos para bebidas) como se describe a continuación. La dureza del agua era 21°GH. Esta prueba se repite 5 veces para cada formulación.

20 Las manchas/formación de película en vasos largos para bebidas después de 5 ciclos de lavado se evaluó observando los vasos en una caja negra encendida. Los resultados se dan en la tabla 2 y se expresan en una escala de 1 a 10 (siendo 1 peor con manchas extremas y formación de película y siendo 10 mejor sin manchas visibles ni formación de película).

Tabla 2: Rendimiento del aclarado

	Formulación 1 (comparativa)	Formulación 2
Manchas	3,0	6,0
Formación de película	7,0	7,0

25 Los resultados de rendimiento de aclarado anteriores demuestran que las composiciones de la invención exhiben mejores propiedades de antimanchas que el ejemplo comparativo. Esto también resulta en una mejor percepción del brillo en los cristales por el consumidor.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente líquida para lavado automático de vajillas, que comprende:
 - a) un tensioactivo líquido mixto no iónico de alcohol graso de etoxilato/propoxilato, que tiene 7 u 8 moles del grupo etoxilato y 4 o 5 moles del grupo propoxilato en la molécula, y
 - 5 b) un adyuvante de detergencia.
2. Una composición detergente según la reivindicación 1, en la que la composición es un gel.
3. Una composición detergente según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso etoxilato/propoxilato comprende 4 moles de PO y 8 moles de EO.
- 10 4. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso etoxilato/propoxilato es de un alcohol graso de cadena lineal que tiene de 12-18 átomos de carbono.
5. Una composición detergente según la reivindicación 4, en la que dicho tensioactivo es de un alcohol graso de cadena lineal que tiene de 12-15 átomos de carbono.
- 15 6. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho tensioactivo tiene al menos 10 moles de óxido de alquileo por mol de alcohol.
7. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos 2 % en peso del tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso etoxilato/propoxilato.
8. Una composición detergente según la reivindicación 7, que comprende de 2 a 30 % en peso del tensioactivo mixto no iónico de alcohol graso etoxilato/propoxilato.
- 20 9. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad total de adyuvante de detergencia presente en la composición es al menos 10 % en peso.
10. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el adyuvante de detergencia se selecciona entre adyuvantes de detergencia que contienen fosfato, ácidos policarboxílicos y sus sales y adyuvantes de detergencia basados en aminoácidos, preferiblemente seleccionados entre tripolifosfatos, citratos, MGDA y GLDA y sales o derivados y mezclas de estos.
- 25 11. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición detergente comprende además un polímero, preferiblemente un polímero sulfonado, preferiblemente un polímero sulfonado que comprende monómeros de un ácido carboxílico o una sal del mismo y un monómero sulfonado.
- 30 12. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende además un tensioactivo no iónico adicional.
13. Una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que cualquier disolvente incluido en la composición está presente en una cantidad de no más de 10 % en peso.
14. Un procedimiento de preparación de una composición detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición detergente se prepara a una temperatura en el intervalo desde 25-80 °c, preferiblemente de 30-50 °c.
- 35 15. Una composición detergente de dosis unitaria que comprende una composición detergente líquida para lavavajillas automática según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, envuelta en un embalaje soluble en agua o dispersable en agua que preferiblemente tiene una pluralidad de compartimentos.
- 40 16. Una composición detergente de dosis unitaria según la reivindicación 15, en la que el embalaje soluble en agua o dispersable en agua comprende material polimérico de embalaje, preferiblemente seleccionado de alcohol polivinílico, celulosas y derivados de celulosa, almidones, gelatina, poliglicóridos, gelatina y copolímeros de poliláctidos o una mezcla o copolímeros de los mismos.
- 45 17. Un procedimiento de reducción de manchas sobre una superficie dura poniendo en contacto una superficie dura con una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o una composición de dosis unitaria según una cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, en el que el procedimiento se lleva a cabo en una máquina de lavado automático de vajillas.