



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 647 090

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01) C11D 1/83 (2006.01) C11D 1/825 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01) C11D 1/722 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 21.12.2012 E 12199236 (6)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 30.08.2017 EP 2746376

(54) Título: Composición para lavado de vajillas

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 19.12.2017

(73) Titular/es:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%) One Procter & Gamble Plaza Cincinnati, OH 45202, US

(72) Inventor/es:

LETZELTER, NATHALIE SOPHIE; VIALLET, SANDRINE y KEULEERS, ROBBY RENILDE FRANCOIS

(74) Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia** 

### **DESCRIPCIÓN**

Composición para lavado de vajillas

# 5 Campo de la invención

10

15

20

25

40

45

50

55

60

La presente invención se refiere al campo del lavado de vajillas. En particular, se refiere a una composición detergente para lavavajillas que comprende un supresor de las jabonaduras, un tensioactivo muy espumante, un tensioactivo no iónico poco espumante, y un aditivo reforzante de la detergencia.

#### Antecedentes de la invención

El lavado de platos en un lavavajillas es una técnica muy diferente del lavado de tejidos. El lavado de tejidos se suele llevar a cabo en máquinas construidas a tal fin que tienen una acción de volteo. Son muy diferentes de los lavavajillas que, en lugar de tener una acción de volteo, suelen tener un brazo pulverizador giratorio con una pluralidad de chorros que pulverizan la solución limpiadora sobre la vajilla. La rotación del brazo pulverizador se crea mediante el bombeo de agua al interior del brazo. La acción de bombeo hace que la operación de lavado de vajillas sea propensa a la formación de espuma. La espuma puede sobrepasar los rebordes de los lavavajillas y ralentizar o detener la rotación del brazo debido a que el aire y la espuma llenan los brazos, en lugar del agua, lo que a su vez reduce la acción limpiadora e incluso puede parar el lavavajillas. Por lo tanto, en el campo de los lavavajillas, el uso de componentes detergentes productores de espuma está normalmente restringido.

Las composiciones detergentes para lavavajillas están experimentando cambios y mejoras continuos. De forma típica, en otros tipos de composiciones limpiadoras, tales como las composiciones detergentes para lavado de ropa, las mejoras en la limpieza se consiguen cambiando y mejorando los tensioactivos utilizados. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, las composiciones detergentes para lavavajillas tienen la limitación única de requerir una espumación muy baja, que es incompatible con la mayoría de los sistemas tensioactivos utilizados de forma típica en otras composiciones limpiadoras.

En la actualidad, las composiciones detergentes para lavavajillas usan, de forma típica, tensioactivos no iónicos poco espumantes para la prevención de la formación de películas y de manchas, en lugar de para la limpieza. La capacidad limpiadora de los tensioactivos no iónicos usados en los lavavajillas ha estado por lo general muy limitada debido a la exigencia de baja espumación. Normalmente, los tensioactivos no iónicos tienen una solubilidad limitada en la solución de lavado. La falta de solubilidad de dichos tensioactivos no iónicos limita considerablemente sus capacidades limpiadoras.

Los intentos de utilizar los tensioactivos muy espumantes de uso más habitual, tales como los tensioactivos aniónicos, han fracasado de forma típica debido a la inaceptable espumación de dichos tensioactivos. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de composiciones detergentes para lavavajillas que contengan tensioactivos que proporcionen ventajas de limpieza sin una espumación inaceptablemente alta. Además, existe necesidad de composiciones detergentes para lavavajillas que sean más eficientes desde el punto de vista energético, especialmente a bajas temperaturas.

WO 0050550 se refiere a una composición detergente para lavavajillas que comprende de 5 % a 90 % en peso de la composición de un aditivo reforzante de la detergencia; de 0,1 % a 15 %, en peso de la composición, de un óxido de tensioactivo, seleccionándose dicho óxido del grupo que consiste en, óxidos de amina, óxidos de fosfina, sulfóxidos, y mezclas de los mismos; de 0,1 % a 15 % en peso de la composición de un tensioactivo no iónico poco espumante con un número X/Y mayor o igual a 1,00 y cuando dicho tensioactivo no iónico poco espumante contiene un grupo de éter de glicerilo, el protector de dicho tensioactivo no iónico poco espumante es un grupo alquilo ramificado o lineal que contiene al menos 4 átomos de carbono y el número X/Y se calcula en ausencia de dímeros y trímeros; opcionalmente, de 0,1 % a 40 % en peso de la composición de un agente blanqueante; y materiales adyuvantes; en donde la relación en peso de dicho tensioactivo no iónico poco espumante a dicho óxido de tensioactivo es de 2: 1 a 30 a 1.

## Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición detergente para lavavajillas. La composición comprende de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 % en peso de la composición de tensioactivo muy espumante que tiene un volumen de espuma superior a 30 ml según el ensayo descrito en la presente memoria, en donde el tensioactivo muy espumante comprende un tensioactivo aniónico; de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 15 % en peso de la composición de tensioactivo no iónico poco espumante que tiene un volumen de espuma inferior a 30 ml según el ensayo descrito en la presente memoria; de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 5 % en peso de la composición de supresor de las jabonaduras seleccionado del grupo que consiste en silicona fluida, una resina de silicona, sílice, y mezclas de los mismos; de aproximadamente 1 % a aproximadamente 50 %, en peso de la composición, de aditivo reforzante de la detergencia, en donde la composición detergente para lavavajillas tiene un volumen de espuma inferior a aproximadamente 30 ml, preferiblemente inferior a aproximadamente 20, más preferiblemente inferior a aproximadamente 10 ml por 250 ml de una solución de 4,0 g/l a 45 °C, según el método de ensayo descrito en la presente memoria.

La presente invención también se refiere a un método de lavar la vajilla en un lavavajillas que comprende la etapa de someter la vajilla a una solución de lavado que comprende la composición de la invención.

#### Descripción detallada de la invención

Definiciones y métodos de ensayo

5

10

20

25

30

35

45

50

55

En el contexto de la presente memoria descriptiva, cada término o expresión siguiente incluye el siguiente significado o significados:

"Tensioactivo muy espumante" significa cualquier tensioactivo que tiene un volumen de espuma superior a 30 ml, preferiblemente superior a 40 ml, más preferiblemente superior a 50 ml, según el método de ensayo descrito en la presente memoria.

"Tensioactivo de baja espumación" significa cualquier tensioactivo que tiene un volumen de espuma inferior a 30 ml, preferiblemente inferior a 20 ml, más preferiblemente inferior a 10 ml, según el método de ensayo descrito en la presente memoria.

El "volumen de espuma" de un sistema definido se evalúa con el equipo SITA FOAM Tester R2000 (SITA) de Sita Messtechnik GmbH. El equipo se utiliza con la siguiente configuración:

Temperatura	45 ℃
Volumen	250 ml
Velocidad de agitación	1000 rpm
Tiempo de agitación	10 s
Número de lecturas	21 (incluida la lectura inicial)
Número de repeticiones	3

La solución a ensayar se prepara a la temperatura deseada (45 °C) y se vierte en el vaso de precipitados del depósito del SITA cuando el baño de agua al que está conectado el vaso de precipitados ha llegado a 45 °C. Una vez que el SITA procede a limpiar el vaso de precipitados de medición, una muestra de 250 ml se toma automáticamente desde el vaso de precipitados de depósito y se transfiere al vaso de precipitados de medición. El SITA realiza 21 medidas sucesivas del volumen de espuma después de 10 s de agitación a 1000 rpm (1ª lectura, 10 s de agitación a 1000 rpm, 3ª lectura, etc. hasta la 21ª lectura). Tras la medición, el vaso de precipitados se vacía y se limpia, el proceso se repite dos veces más (3 repeticiones en total). Se calcula el promedio de los tres conjuntos de datos, generando una curva promedio del volumen de espuma en función del número de lecturas. El volumen de espuma se define a partir de esta curva promedio como el volumen de espuma máximo alcanzado en las 21 lecturas.

Para definir si un tensioactivo es de "baja espumación" o "alta espumación", se prepara una solución de la siguiente forma, y se analiza según el método SITA descrito en la presente memoria. En primer lugar, se prepara agua ajustada a partir de agua desionizada, añadiendo 2,5 g/l de NaCl y NaOH 1 M hasta un pH de 10,3 a temperatura ambiente. El agua ajustada se calienta a continuación hasta 45 ℃, y el tensioactivo se añade a este agua ajustada a un nivel de 0,4 g/l en una base de 100 % de peso de sustancia activa.

Para medir el volumen de espuma de una composición detergente, se prepara una solución de la siguiente forma, y se analiza según el método SITA descrito en la presente memoria. En primer lugar, se prepara agua ajustada a partir de agua desionizada, añadiendo 2,5 g/l de NaCl y NaOH 1 M hasta un pH de 10,3 a temperatura ambiente. El agua ajustada se calienta a continuación hasta 45 °C, y la composición detergente se añade a este agua ajustada a un nivel de 4 g/l.

El "punto de enturbiamiento", como se utiliza en la presente memoria, es una propiedad bien conocida de los tensioactivos no iónicos que consiste en que el tensioactivo se hace menos soluble en agua al aumentar la temperatura; la temperatura a la que se puede observar el aspecto de una segunda fase se denomina como "punto de enturbiamiento".

Para medir el punto de enturbiamiento, se prepara una solución de 0,4 g/l de tensioactivo no iónico en agua desionizada ajustada que contiene además 2,5 g/l de NaCl y el pH ajustado a 10,3 a temperatura ambiente mediante la adición de una solución de NaOH 1 M. La temperatura de la solución se reduce a aproximadamente 10 ℃ introduciéndola en un refrigerador a 5 ℃ durante de 1 hora antes de las lecturas. A continuación, la solución se calienta lentamente hasta 55 ℃ y se mide su absorbancia (usando un SpectraMax M2 de Molecular Device a 500 nm) cada aproximadamente 2 ℃. A continuación, la absorbancia se representa gráficamente frente a la temperatura para obtener el valor del punto de enturbiamiento. En este ensayo, el punto de enturbiamiento se define como la temperatura correspondiente a un valor de absorbancia de aproximadamente 0,1. Un "punto de enturbiamiento alto" se define por un punto de enturbiamiento de aproximadamente 40 ℃, o superior. Un "punto de enturbiamiento bajo" se define por un punto de enturbiamiento inferior a aproximadamente 40 ℃.

El "balance hidrófilo-lipófilo" o HLB de un tensioactivo es la medida del grado en el que es hidrófilo o lipófilo, determinado calculando los valores de las diferentes regiones de la molécula, tal como describió Griffin en 1949. El método de Griffin para tensioactivos no iónicos como se describe en 1954 actúa de la siguiente forma:

HLB = 20 \* Mh/M

donde "Mh" es la masa molecular de la fracción hidrófila de la molécula, y M es la masa molecular de la molécula completa, dando un resultado en una escala de 0 a 20. Un valor de HLB de 0 corresponde a una molécula completamente lipófila/hidrófoba, y un valor de 20 corresponde a una molécula completamente hidrófila/lipófoba.

Los formuladores de detergentes para lavavajillas siempre están buscando composiciones que puedan proporcionar una limpieza superior en ausencia de espumación. De forma típica, los tensioactivos poco espumantes se han utilizado en composiciones detergentes para reducir la espuma generada por los alimentos y promover la laminación del agua para evitar la formación de películas y de manchas, pero no para ayudar en la limpieza. Aunque otros tensioactivos, como los tensioactivos aniónicos, proporcionan ventajas de limpieza deseables, no se han utilizado en las composiciones detergentes para lavavajillas debido a la inaceptable espumación de dichos tensioactivos.

Se ha descubierto sorprendentemente que se puede conseguir una limpieza superior de la vajilla, en presencia de baja espumación, con una composición detergente para lavavajillas que comprende tensioactivos muy espumantes junto con tensioactivos no iónicos poco espumantes, un supresor de las jabonaduras, y un aditivo reforzante de la detergencia. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que existe una acción de regulación de las jabonaduras sinérgica entre el tensioactivo no iónico poco espumante y el supresor de las jabonaduras, es decir, mientras el supresor de las jabonaduras retrasa la generación de espuma, el tensioactivo no iónico produce una destrucción más rápida de la espuma. Estos efectos combinados conducen a que se acumule muy poca espuma durante la limpieza. Aunque la presencia de tensioactivos muy espumantes es deseable, existe el riesgo de que los tensioactivos muy espumantes aumenten la deposición de sales en vajilla causando de esta forma turbidez. Por lo tanto, se incluye un aditivo reforzante de la detergencia en la composición para mitigar la deposición y aumentar el brillo de la vajilla.

Además, la composición detergente para lavavajillas que comprende tensioactivos muy espumantes junto con tensioactivos no iónicos poco espumantes, un supresor de las jabonaduras, y un aditivo reforzante de la detergencia, es adecuada para usar en ciclo de lavado en frío. En los ciclos de lavado en frío (temperatura inferior a 50 °C, más preferiblemente inferior a 40 °C y especialmente inferior a 30 °C), la cantidad de espuma generada por un tensioactivo muy espumante durante un ciclo de lavado es menor que en el caso de un ciclo de lavado en caliente. De este modo, un intervalo incluso más amplio, o un nivel incluso mayor, de tensioactivos muy espumantes se permiten para usar en la combinación con un tensioactivo no iónico poco espumante y supresor de las jabonaduras durante los ciclos de lavado en agua fría.

En las condiciones de lavado a baja temperatura, el tensioactivo de punto de enturbiamiento comenzará a espumar por sí mismo directamente, y la combinación con el supresor de jabonaduras de silicona se vuelve crítica para conseguir una buena capacidad limpiadora y nada de espuma, independientemente de la temperatura de lavado seleccionada por el consumidor.

Tensioactivo poco espumante

10

15

20

25

30

35

40

55

60

65

Los tensioactivos no iónicos poco espumantes se incluyen en la composición detergente para lavavajillas en un nivel de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 15 %; en otra realización de aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 %, en otra realización de aproximadamente 2 % a aproximadamente 7 %, en peso de la composición.

Aunque se puede seleccionar una amplia gama de tensioactivos no iónicos, el tensioactivo no iónico deberá ser un tensioactivo no iónico poco espumante, tal como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, el tensioactivo no iónico poco espumante puede ser un tensioactivo no iónico de punto de enturbiamiento bajo, tal como se ha definido anteriormente.

En una realización, el tensioactivo no iónico poco espumante tiene la fórmula

 $R_1(EO)_a(PO)_b(BO)_c$ 

en donde R1 es un grupo alquilo C6 a C20 lineal o ramificado; a es de aproximadamente 2 a aproximadamente 30; b es de 0 a aproximadamente 30; c es de aproximadamente 0 a aproximadamente 30; en donde b y c no pueden ser ambos 0 simultáneamente. Cuando c es igual a 0, entonces el tensioactivo tiene un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) inferior a 10. Se puede utilizar cualquier combinación de EO, PO y BO que cumpla los criterios anteriores. Los restos EO, PO y/o BO pueden tener una distribución tanto aleatoria como en bloques.

De forma típica, los tensioactivos no iónicos poco espumantes de punto de enturbiamiento bajo incluyen los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en una realización alcohol etoxilado-propoxilado con un valor de HLB inferior a aproximadamente 10, alcoxilatos de alcohol que contienen BO y polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno

# ES 2 647 090 T3

(PO/EO/PO), polímeros de bloques inversos (BO/EO/BO), polímeros de bloques inversos (EO/PO/EO), polímeros de bloques inversos (EO/BO/EO), y polímeros de bloques inversos (EO/PO/BO).

Además, dichos tensioactivos no iónicos poco espumantes de punto de enturbiamiento bajo incluyen, por ejemplo, alcohol etoxilado-propoxilado (p. ej., Olin Corporation's Poly-Tergent® SLF-18) y alcoholes polioxialquilados protegidos con epóxido (p. ej., la serie de tensioactivos no iónicos Poly-Tergent® SLF-18B de Olin Corporation, como se describe, por ejemplo, en WO 94/22800, publicado el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation).

Los tensioactivos no iónicos poco espumantes de punto de enturbiamiento bajo comprenden adicionalmente un compuesto polimérico de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. Los compuestos poliméricos de bloque de polioxietileno-polioxipropileno incluyen los basados en etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y etilendiamina como compuesto de hidrógeno que reacciona con el iniciador. Algunos de los compuestos poliméricos de bloque tensioactivos como PLURONIC®, REVERSED PLURONIC® y TETRONIC® de BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, son adecuados para las composiciones ADD de la invención. Los ejemplos incluyen REVERSED PLURONIC® 25R2 y TETRONIC® 702. Los ejemplos de alcoxilatos de alcohol incluyen PLURAFAC SLF180®, PLURAFAC LF224® de BASF-Wyandotte Corp., ECOSURF EH-3® de Dow Corporation, MARLOX FK64, MARLOX FK86® y MARLOX OP1® de Sasol Corporation, e IMBENTIN® de KOLB Corporation.

En una realización, el tensioactivo poco espumante es un alcohol alcoxilado que comprende al menos un resto propoxilo o un resto butoxilo. En otra realización, el tensioactivo poco espumante en un alcohol alcoxilado que comprende cualquier configuración de alcoholes etoxilados (EO), propoxilados (PO), butoxilados (BO).

### Tensioactivo muy espumante

5

30

35

40

55

60

Los tensioactivos muy espumantes adecuados incluyen tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos de ion híbrido y tensioactivos anfóteros. Se puede seleccionar cualquier tensioactivo que tenga un volumen de espuma superior a aproximadamente 30 ml, preferiblemente superior a aproximadamente 40 ml, más preferiblemente superior a aproximadamente 50 ml de una solución de 0,4 g/l a 45 °C tal como se analiza por el ensayo SITA como se ha descrito anteriormente.

Los tensioactivos muy espumantes están presentes en la composición detergente para lavavajillas de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 %, en otra realización de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 15 %, en otra realización de aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 %, en otra realización de aproximadamente 10 %, en peso de la composición.

# A. Tensioactivo aniónico

En la presente invención, el tensioactivo muy espumante comprende un tensioactivo aniónico. Los tensioactivos aniónicos adecuados son alquilsulfato, alquilsulfonato, alquilsulfosuccinatos y/o alquilsulfoacetato, o mezclas de los mismos; en una realización, alquilsulfato y/o alquiloetoxisulfatos; alquilsulfato etoxilado con una etoxilación promedio inferior a aproximadamente 5, en otra realización inferior a aproximadamente 2, preferiblementeinferior a aproximadamente 1, o una combinación de alquilsulfatos y/o alquiloetoxisulfatos con un grado de etoxilación promedio inferior a 5, en una realización inferior a 3, en otra realización inferior a 2, preferiblemente inferior a 1.

Los tensioactivos de sulfato adecuados pueden incluir sales o ácidos solubles en agua de alquilo o hidroxialquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, sulfato y/o éter sulfato. Los contraiones adecuados incluyen hidrogeno, catión de metal alcalino o amonio o amonio sustituido. Si la cadena hidrocarbilo es ramificada, comprende unidades de ramificación alquilo C<sub>1-4</sub>. El porcentaje medio de ramificación del tensioactivo de sulfato es de aproximadamente 10 % a aproximadamente 100 %, en otra realización de 30 % a aproximadamente 90 %, en otra realización de aproximadamente 35 % a aproximadamente 50 %, y en otra realización de aproximadamente 40 % a aproximadamente 60 % de las cadenas de hidrocarbilo total.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son sulfosuccinatos y/o sulfoacetatos de alquilo y dialquilo. Los sulfosuccinatos de dialquilo pueden ser un sulfosuccinato de dialquilo  $C_{6-15}$  lineal o ramificado. Los restos alquilo pueden ser asimétricos (es decir, restos alquilo diferentes) o simétricos (es decir, restos alquilo iguales).

Las composiciones de la presente invención pueden comprender un tensioactivo de tipo sulfonato. Estos incluyen sales o ácidos solubles en agua de alquilo o hidroxialquilo  $C_{10}$ - $C_{14}$ , sulfonatos; alquilbenceno  $C_{11}$ - $C_{18}$  sulfonatos (LAS), alquilbenceno sulfonato modificado (MLAS); sulfonato de éster metílico (MES); y sulfonato de alfa-olefina (AOS). Estos también incluyen los sulfonatos de parafina que pueden ser monosulfonatos y/o disulfonatos, obtenidos al sulfonar parafinas de 10 a 20 átomos de carbono. El tensioactivo de tipo sulfonato también incluye tensioactivos de alquil gliceril sulfonato.

### B. Tensioactivos anfóteros y de ion híbrido

65 Los tensioactivos anfóteros y de ion híbrido adecuados son óxidos de amina y betaínas. En una realización, el tensioactivo es un óxido de amina, especialmente el óxido de cocodimetilamina o el óxido de

cocoamidopropildimetilamina. Los óxidos de amina pueden tener un resto alquilo lineal o ramificado en mitad de la cadena. De forma típica, los óxidos de amina lineales incluyen los óxidos de amina solubles en agua que contienen un resto alquilo C<sub>8-18</sub> R1 y 2 restos R2 y R3 seleccionados del grupo que comprende grupos alquilo C<sub>1-3</sub> y grupos hidroxialquilo C<sub>1-3</sub>. Los óxidos de amina se caracterizan por la fórmula R1 – N(R2)(R3) O en donde R₁ es un alquilo C<sub>8-18</sub> y R₂ y R₃ se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, 2-hidroxetilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, y mezclas de los mismos. Los tensioactivos de óxido de amina lineales, pueden incluir en particular óxidos de alquildimetilamina C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> lineales y óxidos de alcoxietildihidroxietilamina C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> lineales. Los óxidos de amina incluyen los óxidos de alquildimetilamina C<sub>10</sub> lineales, C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> lineales y C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> lineales. En la presente memoria "ramificado en mitad de la cadena" significa que el óxido de amina tiene n₁ átomos de carbono con una ramificación alquilo en el resto alquilo que tiene n₂ átomos de carbono. La ramificación alquilo está ubicada en el carbono α a partir del nitrógeno situado en el resto alquilo. Este tipo de ramificación del óxido de amina también se conoce en la técnica como un óxido de amina interno. La suma total de n₁ y n₂ es de 10 a 24 átomos de carbono, de 12 a 20 y de 10 a 16. El número de átomos de carbono para el resto alquilo (n₁) debe ser aproximadamente el mismo número de átomos de carbono que en el alquilo (n₂) ramificado de forma que el resto alquilo y el alquilo ramificado sean simétricos.

15

10

5

El óxido de amina puede también comprender dos restos, seleccionados independientemente entre sí, de un alquilo  $C_{1-3}$ , un grupo hidroxialquilo  $C_{1-3}$  o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 grupos óxido de etileno. En una realización, los dos restos se seleccionan de un alquilo  $C_{1-3}$ , en otra realización, ambos se seleccionan como un alquilo  $C_1$ .

20

Otros tensioactivos adecuados incluyen betaínas tales como alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, betaína de amidazolinio, sulfobetaína (INCI Sultaínas) así como fosfobetaínas que tienen la fórmula:

$$R^{1}$$
-[CO-X (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>x</sub>-N<sup>+</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-[CH(OH)-CH<sub>2</sub>]<sub>y</sub>-Y- (I) en donde

25

30

40

45

50

R¹ es un residuo alquilo C6-22 saturado o insaturado, en una realización, un residuo alquilo C8-18, en particular un residuo alquilo C10-16 saturado, por ejemplo, un residuo alquilo C12-14 saturado; X es NH, NR⁴ con el residuo alquilo C1-4 R⁴, O o S;

n es un número de 1 a 10, en una realización de 2 a 5, en particular 3;

x es 0 o 1, en una realización, x es 1;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> son independientemente un resíduo alquilo C1-4, potencialmente hidroxisustituido tal como un hidroxietilo, en una realización un metilo;

m un número de 1 a 4; en particular 1, 2 o 3;

v es 0. o 1: v

Y es COO, SO3, OPO(OR<sup>5</sup>)O o P(O)(OR<sup>5</sup>)O, donde R<sup>5</sup> es un átomo de hidrógeno H o un residuo alquilo C1-4.

Son ejemplos de betaínas y sulfobetaína adecuadas los siguientes [designaciones según INCI]: Almondamidopropilo de betaínas, apricotamidopropil betaínas, Avocadamidopropilo de betaínas, Babassuamidopropilo de betaínas, Behenam idopropil betaínas, Behenilo de betaínas, betaínas, Canolam idopropilo betaínas, Caprilo/Capram idopropilo betaínas, Carnitina, Cetilo de betaínas, Cocamidoetilo de betaínas, Cocam idopropil betaínas, Cocam idopropil betaínas, Coco Hidroxisultaína, Coco Hidroxisultaína, Coco/Oleam idopropil betaínas, Coco Sultaína, Decilo de betaínas, Dihidroxietil Oleíl Glicinato, Dihidroxietil Glicinato de soja, Dihidroxietil Estearil Glicinato, Dihidroxietil Seboil Glicinato, Dimeticona Propilo de PG-betaínas, Erucam idopropil Hidroxisultaína, Seboílo Hidrogenado de betaínas, Isostearam idopropil betaínas, Laurim idopropil betaínas, Lauril Hidroxisultaína, Lauril Sultaína, Milkam idopropil betaínas, Minkamidopropil de betaínas, Miristam idopropil betaínas, Oleam idopropil betaínas, Palmitam idopropil betaínas, Palmitam idopropil betaínas, Palmitoil Carnitina, Palm Kernelam idopropil betaínas, Politetrafluoroetilen Acetoxipropilo de betaínas, Ricinoleam idopropil betaínas, Sesam idopropil betaínas, Soyam idopropil betaínas, Estearam idopropil betaínas, Estearilo de betaínas, Seboilam idopropil betaínas, Seboilo de betaínas, Seboil Dihidroxietilo de betaínas, Undecilenam idopropil betaínas y Germamidopropil betaínas de trigo.

C. Tensioactivos no iónicos

- Los tensioactivos no iónicos muy espumantes adecuados pueden incluir tensioactivos de alcoxilato de alcohol que tienen un punto de enturbiamiento superior a 40 °C, preferiblemente superior a 45 °C. Los tensioactivos no iónicos muy espumantes incluyen tensioactivos alcoxilados que tienen solamente grupos etoxi derivados de alcohol primario, y alcoholes etoxilados-propoxilados con un valor de HLB superior a aproximadamente 10.
- Los tensioactivos no iónicos muy espumantes adecuados incluyen los alcoholes etoxilados y los alcoholes propoxilados/etoxilados (solamente grupos PO/EO) que tienen un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) con un valor superior a 10. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen los productos de condensación de alcoholes alifáticos con de 1 a 25 moles de óxido de etileno. La cadena alquílica del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y generalmente contiene de 8 a 22 átomos de carbono. Están especialmente incluidos los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo que contiene de 10 a 18 átomos de carbono, en otra realización de 10 a 15 átomos

de carbono con de 2 a 18 moles, 2 a 15, en otra realización, 5-12 de óxido de etileno por mol de alcohol.

Los tensioactivos no iónicos muy espumantes pueden comprender adicionalmente un compuesto polimérico de polioxietileno-polioxipropileno cuando tienen un valor de HLB superior a 10. Los compuestos poliméricos de bloque de polioxietileno-polioxipropileno incluyen los basados en etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y etilendiamina como compuesto de hidrógeno reactivo. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos muy espumantes incluyen Marlipal 24/70® de Sasol Corporation, Tergitol 15S7®, Tergitol 15S40® y Tergitol L64® de Dow Corporation, y Lutensol TO7® de BASF-Wyandotte Corp.

También son adecuados los alquilpoliglicósidos que tienen la fórmula R²O(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O)<sub>t</sub>(glicosilo)<sub>x</sub> en donde R² se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquilfenilo, hidroxialquilo, hidroxialquilfenilo, y mezclas de los mismos, en las que el grupo alquilo contiene de 10 a 18, de 12 a 14, átomos de carbono; n es 2 o 3, en una realización 2; t es de 0 a 10, en una realización 0; y x es de 1,3 a 10, de 1,3 a 3, en una realización de 1,3 a 2,7. El glicosilo se deriva de la glucosa. Son también adecuados los alquilgliceroléteres y los ésteres de sorbitán.

15 Son también adecuados los tensioactivos de tipo amida de ácido graso que tienen la fórmula (IV):



en donde R<sup>6</sup> de fórmula (IV) es un grupo alquilo que contiene de 7 a 21, en otra realización de 9 a 17 átomos de carbono y cada R<sup>7</sup> de fórmula (IV) se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>, y mezclas de los mismos; donde x de fórmula (IV) está comprendido de 1 a 3. En una realización, las amidas son amidas de amoniaco C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, monoetanolamidas, dietanolamidas, e isopropanolamidas.

## 25 D. Tensioactivos catiónicos

5

30

35

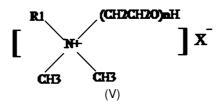
40

45

50

55

Los tensioactivos catiónicos adecuados son tensioactivos de amonio cuaternario. Los tensioactivos de amonio cuaternario adecuados se seleccionan del grupo que consiste en tensioactivos mono N-alquil o alquenilamonio  $C_6$ - $C_{16}$ , N-alquil o alquenilamonio  $C_6$ - $C_{10}$ , en donde las posiciones N restantes están sustituidas por grupos metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. Otros tensioactivos catiónicos incluyen haluros de alquilbenzalconio y derivados de los mismos, tales como los comercializados por Lonza con los nombres comerciales BARQUAT y BARDAC. Otro tensioactivo catiónico es un éster alquílico o alquenílico  $C_6$ - $C_{18}$  de un alcohol de amonio cuaternario, tal como ésteres cuaternarios de cloro. En una realización, los tensioactivos catiónicos tienen la fórmula (V):



en donde R1 de fórmula (V) es hidrocarbilo  $C_8$ - $C_{18}$  y mezclas de los mismos, en una realización, alquilo  $C_{8}$ - $C_{10}$  o  $C_{12}$ , y X de fórmula (V) es un anión, en una realización cloruro o bromuro.

### Supresor de las jabonaduras

El supresor de las jabonaduras puede ser un supresor de las jabonaduras de éster de alquilfosfato, un supresor de las jabonaduras de silicona, o combinaciones de los mismos. La tecnología de supresores de las jabonaduras y otros agentes desespumantes de utilidad en la presente memoria se documentan en "Defoaming, Theory and Industrial Applications", Ed., P.R. Garrett, Marcel Dekker, N.Y., 1973, incorporado como referencia en la presente memoria.

Los supresores de las jabonaduras están incluidos en la composición detergente para lavavajillas. El supresor de las jabonaduras está incluido en la composición a un nivel de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 5 %, de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 0,5 %, en peso de la composición.

El supresor de las jabonaduras es un supresor de las jabonaduras de tipo silicona. La tecnología de supresores de las jabonaduras y otros agentes desespumantes de utilidad en la presente memoria se documentan en "Defoaming, Theory and Industrial Applications" Ed., P.R. Garrett, Marcel Dekker, N.Y., 1973, ISBN 0-8247-8770-6, incorporado como referencia en la presente memoria. Véanse especialmente los capítulos titulados "Foam control in Detergent Products" (Ferch y col.) y "Surfactant Antifoams" (Blease y col.). Véanse también las patentes US-3.933.672 y US-4.136.045. En una realización, los supresores de las jabonaduras de tipo silicona son polidimetilsiloxanos que tienen trimetilsililo, o se pueden usar como la silicona unidades de protección terminal alternativas. Estos se pueden componer con sílice y/o con

componentes tensioactivos no silíceos, tal como se ilustra mediante un supresor de las jabonaduras que comprende 12 % de silicona/sílice, 18 % de alcohol estearílico y 70 % de almidón en forma granulada. Una fuente comercial adecuada de los compuestos activos de silicona son los supresores de jabonaduras de tipo Dow Corning Corp. Silicone, que son útiles porque la silicona actúa bien para suprimir la espuma generada por el tensioactivo no iónico muy espumante.

El supresor de las jabonaduras de tipo silicona comprende una silicona fluida, una resina de silicona, sílice, y mezclas de los mismos. En una realización, el supresor de las jabonaduras de tipo silicona está en forma de gránulos, en otra realización, un líquido.

10 En una realización, el supresor de las jabonaduras de tipo silicona comprende dimetilpolisiloxano, un compuesto de polisiloxano hidrófilo que tiene grupo polietilenoxi-propilenoxi en la cadena lateral, y sílice micropulverizada.

También se puede usar un supresor de las jabonaduras de tipo éster fosfato. Los ésteres de alquilfosfato adecuados contienen 16-20 átomos de carbono. Dichos supresores de jabonaduras de tipo éster fosfato pueden ser fosfato ácido de monoestearilo o fosfato ácido de monoeleilo o sales de los mismos, en una realización, sales de metales alcalinos.

Otros supresores de las jabonaduras adecuados son jabones de ácido graso que precipitan el calcio. Sin embargo, se ha descubierto que es mejor evitar el uso de jabones que precipitan calcio simple como antiespumantes en la presente composición puesto que tienden a depositarse sobre la vajilla. De hecho, los jabones de tipo ácido graso no están totalmente exentos de dichos problemas y el formulador los elegirá generalmente para minimizar el contenido de los antiespumantes que potencialmente se podrían depositar en la presente composición.

En una realización, la relación en peso entre el supresor de las jabonaduras y el tensioactivo no iónico poco espumante y el tensioactivo muy espumante preferiblemente aniónico es de aproximadamente 1:9:3 a aproximadamente 1:35:11, preferiblemente de aproximadamente 1:15:5 a aproximadamente 1:29:9, más preferiblemente de aproximadamente 1:19:6 a aproximadamente 1:25:8 en peso de la composición.

#### Aditivo reforzante de la detergencia

5

15

20

25

40

45

50

55

Además de su papel convencional como agentes quelantes, los aditivos reforzantes de la detergencia se incluyen en la composición para mitigar la deposición de sales sobre la vajilla que puede estar causada por la inclusión de tensioactivos aniónicos. Los aditivos reforzantes de la detergencia para su uso en la presente memoria incluyen aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos y aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos. Los aditivos reforzantes de la detergencia se usan en un nivel de aproximadamente 1 % a 50 % en peso de la composición. En algunas realizaciones, la composición comprende una mezcla de aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos y orgánicos.

Los aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos incluyen aditivos reforzantes de la detergencia de carbonato y fosfato, en particular monofosfatos, difosfatos, tripolifosfatos o polifosfatos oligoméricos. En una realización, las sales de metales alcalinos de dichos compuestos son las sales de sodio. En una realización, el aditivo reforzante de la detergencia es tripolifosfato de sodio (STPP).

Los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos incluyen compuestos basados en aminoácidos, en particular MGDA (ácido metil -glicina-diacético), GLDA (ácido glutámico-N,N-diacético), ácido iminodisuccínico (IDS), carboximetil inulina y las sales y derivados de los mismos. En una realización, el GLDA (sales y derivados de los mismos) es el aditivo reforzante de la detergencia, en otra realización, específicamente, la sal tetrasódica.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos adecuados incluyen un compuesto basado en aminoácido o un compuesto basado en succinato. Los términos "compuesto basado en succinato" y "compuesto basado en ácido succínico" son intercambiables en la presente memoria. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se describen en USP-6.426.229. Los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados concretos incluyen: por ejemplo, ácido aspártico-ácido N-monoacético (ASMA), ácido aspártico-ácido N,N-ácido diacético (ASDA), ácido aspártico-ácido N-monopropiónico (ASMP), ácido iminodisuccínico (IDA), ácido N-(2-sulfometil) aspártico (SMAS), ácido N-(2-sulfoetil) aspártico (SEGL), includado (SEGL), ácido iminodiacético) y las sales y derivados de los mismos tales como el ácido N-metiliminodiacético (MIDA), ácido alfa-alanina-N,N-diacético (alfa-ALDA), ácido serina-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserin-N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanin-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico-ácido N,N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico-ácido N,N-diacético (SLDA), ácido taurindiacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y las sales de metal alcalino o sales de amonio de los mismos.

La carboximetil inulina es también un agente reforzante de la detergencia no de tipo fosfato adecuado para su uso en la presente invención. La carboximetil inulina es un fructano que contiene carboxilo en donde el carboxilo es carboximetilo y el fructano tiene un enlace β-2,1. La carboximetil inulina se suministra de forma típica como una sal de metal alcalino tal como una carboximetil inulina de sodio. Una fuente adecuada de carboximetil inulina es Dequest SPE 15625 de Thermphos International. La carboximetil inulina puede tener un grado de sustitución que oscila de aproximadamente
 1,5 a aproximadamente 3, y en algunas realizaciones puede ser de aproximadamente 2,5.

# ES 2 647 090 T3

Otros aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos incluyen ácidos policarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de, ácido malónico, ácido (etilendioxi) diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, citrato hidrosoluble. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico.

Los aminofosfonatos son también adecuados para usar como aditivos reforzantes de la detergencia e incluyen etilendiaminotetrakis (metilenfosfonatos) como DEQUEST. En una realización, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

## Sustancias activas limpiadoras

Se puede usar cualquier ingrediente limpiador tradicional como parte de la composición detergente para lavavajillas. La composición limpiadora contiene un agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato o un agente reforzante de la detergencia no de tipo fosfato, un sistema tensioactivo muy espumante, un tensioactivo no iónico poco espumante, y un supresor de las jabonaduras. La composición puede comprender uno o más componentes detergentes activos que se pueden seleccionar de fuentes de alcalinidad, enzimas, polímeros, blanqueadores, agentes anticorrosión (p. ej., silicato de sodio), agentes para el cuidado de los metales, y cualquier otro componente de limpieza conocido de forma típica en la técnica de las composiciones para lavavajillas.

#### Polímero

5

- En la composición detergente para lavavajillas se puede usar una variedad de polímeros. En una realización, el polímero está formado por al menos los siguientes monómeros: (i) un monómero que contiene ácido carboxílico; (ii) un monómero que contiene un grupo ácido sulfónico; y (iii) opcionalmente otro monómero iónico o no ionógeno.
- Los polímeros adecuados con monómeros sulfonados/carboxilados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso inferior a o igual a aproximadamente 100.000 Da, o inferior que o igual a aproximadamente 50.000 Da, o de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 50.000, en otra realización de aproximadamente 4500 Da a aproximadamente 20.000 Da, en otra realización de aproximadamente 10.000 Da.
- En una realización, el polímero se selecciona para que tenga uno o más copolímeros de monómeros de ácido carboxílico saturado o insaturado. Los monómeros de ácido carboxílico incluyen uno o más de los siguientes: ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido metacrílico, o ésteres etoxilados de ácidos acrílicos, ácidos acrílicos y metacrílicos. En una realización, el ácido carboxílico es ácido (met)acrílico.
- 40 En otra realización, el polímero se selecciona para que tenga uno o más monómeros que contengan grupos ácido sulfónico. Los monómeros sulfonados incluyen uno o más de los siguientes: (met)alilsulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil(met)aliletersulfonato de sodio, o ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico. En una realización, el monómero de ácido sulfónico insaturado es principalmente ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).
- 45 En una realización adicional, el polímero se selecciona para que incluya monómeros iónicos o no ionógenos. Los monómeros no iónicos incluyen uno o más de los siguientes: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de t-butilo, metil(met)acrilamida, etil(met)acrilamida, t-butil(met)acrilamida, estireno, o α-metilestireno.
- En una realización, el polímero comprende los siguientes niveles de monómeros: de aproximadamente 40 % a aproximadamente 90 %, en otra realización de aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 % en peso del polímero de uno o más monómeros de ácido carboxílico; de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 %, en otra realización de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 % en peso del polímero de uno o más monómeros de ácido sulfónico; y opcionalmente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 30 %, en una realización de aproximadamente 2 % a aproximadamente 20 % en peso del polímero de uno o más monómeros no iónicos. En una realización, el polímero comprende de aproximadamente 70 % a aproximadamente 80 % en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido carboxílico y de aproximadamente 20 % a aproximadamente 30 % en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido sulfónico.
- Los ejemplos de polímeros comerciales incluyen: Acusol 587G y Acusol 588G suministrados por Dow (antiguamente Rohm & Haas)
  - Una vez añadidos a la composición detergente para lavavajillas, el polímero puede estar presente en la composición detergente para lavavajillas en una cantidad de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 50 %, en otra realización de aproximadamente 5 % a aproximadamente 35 %, en otra realización de aproximadamente 5 % a aproximadamente 15 % en peso de la composición total.

#### Silicatos

5

15

20

Los silicatos, si están presentes, están en un nivel de aproximadamente 1 % a aproximadamente 20 %, en una realización de aproximadamente 5 % a aproximadamente 15 % en peso de la composición. En una realización, los silicatos son silicatos de sodio tales como disilicato de sodio, metasilicato de sodio y filosilicatos cristalinos.

#### Agentes para el cuidado de los metales

- Los agentes para el cuidado de los metales se pueden incluir en la composición para prevenir o reducir el deslustre, corrosión, u oxidación de los metales, incluidos aluminio, acero inoxidable y metales no ferrosos, tales como plata y cobre. Los ejemplos adecuados incluyen uno o más de los siguientes:
  - (a) benzatriazoles, incluyendo benzotriazol o bis-benzotriazol y derivados sustituidos de los mismos. Los derivados de benzotriazol son aquellos compuestos cuyos sitios de sustitución disponibles en el anillo aromático están parcial o totalmente sustituidos. Los sustituyentes adecuados incluyen grupos alquilo C1-C20 de cadena lineal o ramificada, y los grupos hidroxilo, tio, fenilo o halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo.
  - (b) sales y complejos metálicos seleccionados del grupo que consiste en sales y/o complejos de cinc, manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto, galio y cerio, estando los metales en los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. En un aspecto, las sales y/o complejos metálicos adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en sulfato de Mn(II), citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetonato de Mn(II), K2TiF6, K2ZrF6, CoSO4, Co(NO3)2 y Ce(NO3)3, sales de cinc, por ejemplo sulfato de cinc, hidrocincita o acetato de cinc;
  - (c) silicatos, incluyendo silicato de sodio o potasio, disilicato de sodio, metasilicato de sodio, filosilicato cristalino y mezclas de los mismos. En una realización, el agente para el cuidado de metales es una sal de zinc.
- Si está presente, la composición de la invención comprende de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 %, o de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 4 %, o de aproximadamente 0,3 % a aproximadamente 3 % en peso de la composición total de un agente para el cuidado de los metales.

#### Enzima

- Las enzimas adecuadas para usar en la composición detergente para lavavajillas incluyen proteasas tales como metaloproteasas y serina proteasas. Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se incluyen las mutantes modificadas química o genéticamente.
- Las enzimas comerciales incluyen aquellas que se venden con los nombres comerciales Alcalase®, Savinase®, Primase®, Durazym®, Polarzyme®, Kannase®, Liquanase®, Ovozyme®, Neutrase®, Everlase® y Esperase® por Novo Nordisk A/S (Dinamarca), aquellas que se venden con los nombres comerciales Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Purafect OXP® y Excellase® por Genencor International, y aquellas que se venden con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® por Solvay.
- En una realización, la composición limpiadora de la invención comprende al menos 0,001 mg de proteasa activa. En realizaciones adicionales, la composición comprende un nivel alto de proteasa, en particular al menos 0,1 mg de proteasa activa por gramo de composición. En una realización, los niveles de proteasa en las composiciones de la invención incluyen de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10, en otra realización de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 5, y en otra realización de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 mg de proteasa activa por gramo de composición.
- En otra realización, la enzima es una amilasa. Las alfa-amilasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente (variantes). Las alfa-amilasas comerciales son DURAMYL®, LIQUEZYME® TERMAMYL®, TERMAMYL ULTRA®, NATALASE®, SUPRAMYL®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, FUNGAMYL® y BAN® (Novozymes A/S), BIOAMYLASE D(G), BIOAMYLASE® L (Biocon India Ltd.), KEMZYM® AT 9000 (Biozym Ges. m.b.H, Austria), RAPIDASE®, PURASTAR®, OPTISIZE HT PLUS® y PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc.) y KAM® (KAO, Japón). En una realización, las amilasas son NATALASE®, STAINZYME® y STAINZYME PLUS® y mezclas de las mismas.
- En una realización, la composición comprende al menos 0,001 mg de amilasa activa. En una realización se utiliza un alto nivel de amilasa, al menos 0,05 mg de amilasa activa por gramo de composición, en otra realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, en otra realización de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 6, en otra realización de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4 mg de amilasa activa por gramo de composición.

# 60 Blanqueador

65

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son sustancias activas limpiadoras adecuadas para su uso en la presente invención. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. La sal inorgánica de perhidrato puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. De forma alternativa, la sal puede estar recubierta.

Los percarbonatos de metales alcalinos, especialmente el percarbonato sódico, son perhidratos preferidos para su uso en la presente memoria. El percarbonato se puede incorporar a la composición en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto. Un material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad comprende una sal mixta de un sulfato y carbonato de metal alcalino soluble en agua. La relación entre el peso del material de recubrimiento de sal mixta y el percarbonato se encuentra en el intervalo de 1: 200 a 1: 4, en otra realización de 1: 99 a 1 9, y en otra realización de 1: 49 a 1: 19. En una realización, la sal mixta es de sulfato sódico y carbonato sódico que tiene la fórmula general Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·n.Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en donde n es de 0, 1 a 3, en una realización n es de 0,3 a 1,0 y en otra realización n es de 0,2 a 0,5.

Otro material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad comprende silicato sódico con una relación de SiO2: Na<sub>2</sub>O de 1,8: 1 a 3,0: 1, en otra realización L8:1 a 2,4:1, y/o metasilicato sódico, aplicado a un nivel de 2 % a 10 %, (normalmente de 3 % a 5 %) de SiO2 en peso de la sal perhidratada inorgánica. El silicato de magnesio también puede incluirse en el recubrimiento. También son adecuados recubrimientos que contienen sales silicato y borato o ácido bórico u otras sales inorgánicas. También se pueden utilizar de forma ventajosa en la presente invención otros recubrimientos que contienen ceras, aceites y jabones grasos. El peroximonopersulfato de potasio es otra sal perhidratada inorgánica de utilidad en la presente memoria.

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos incluidos los diacil y tetraacilperóxidos, especialmente el ácido diperoxidodecanodioco, el ácido diperoxitetradecanodioico y el ácido diperoxihexadecanodioico. En una realización, el dibenzoil peróxido es un peroxiácido orgánico en la presente memoria. El peróxido de diacilo, especialmente peróxido de benzoilo, deberá estar presente en forma de partículas que tengan un diámetro medio ponderal de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 micrómetros, en otra realización de aproximadamente 10 micrómetros. En una realización, al menos aproximadamente 25 % de las partículas son menores de 10 micrómetros, en otra realización al menos aproximadamente 50 %, en otra realización al menos aproximadamente 50 %, en otra realización al menos aproximadamente 90 %. Se ha descubierto que los peróxidos de diacilo contenidos en el anterior intervalo de tamaño de partículas también proporcionan mejor capacidad de eliminación de manchas, especialmente de la vajilla de plástico, minimizando a la vez la deposición y formación de películas no deseables durante el uso en lavavajillas, que las partículas de peróxido de diacilo de mayor tamaño.

Los blanqueadores orgánicos típicos adicionales incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos particulares los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi-α-naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ε-ftalimidoperoxicaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico).

# Activadores del blanqueador

Los activadores de blanqueamiento son, típicamente, precursores perácidos orgánicos que mejoran la acción blanqueadora durante la limpieza a temperaturas de 60 °C y menores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente invención incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxicarboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/u ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas contienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. En una realización hay aliquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibenzenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 2 % en peso de la composición.

# Catalizador del blanqueador

60 Los catalizadores del blanqueador para su uso en la presente invención incluyen el triazaciclononano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-5114611); y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A-4810410). Los catalizadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 2 % en peso de la composición.

65

20

25

30

35

40

45

50

#### Alcalinidad

10

15

20

30

35

45

50

Los ejemplos de fuentes de alcalinidad incluyen, aunque no de forma limitativa, un hidróxido alcalino, hidruro alcalino, óxido alcalino, sesquicarbonato alcalino, carbonato alcalino, borato alcalino, sal alcalina de ácido mineral, amina alcalina, alcaloide y mezclas de los mismos. En una realización, la fuente de alcalinidad es carbonato sódico, en otra realización hidróxido sódico, en otra realización hidróxido de potasio. La fuente está presente de forma típica en una cantidad suficiente para proporcionar a la solución de lavado un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 12, de aproximadamente 9 a aproximadamente 11,5. La composición de la presente memoria puede comprender de aproximadamente 1 % a aproximadamente 40 %, de aproximadamente 2 % a 20 % en peso de la composición de una fuente alcalina.

#### Bolsa soluble en agua

La composición de la invención puede estar en forma de dosis unitaria, en especial en la forma de una bolsa soluble en agua. Un ejemplo no limitativo de material en forma de bolsa incluye poli(alcohol vinílico). En una realización, la bolsa comprende un compartimento, alternativamente dos, o tres o más compartimentos. En otra realización, las bolsas comprenden al menos dos compartimentos cara a cara para formar bolsas multicompartimentales. En una realización, los dos compartimientos se superponen entre sí. En una realización, al menos uno de los compartimentos contiene un componente pulverulento y el otro compartimento contiene un componente no pulverulento. Los componentes no pulverulentos pueden estar en la forma de un gel o un líquido o un líquido acuoso.

## **Ejemplos**

El volumen de espuma de composiciones detergentes para lavavajillas simplificadas se midió mediante un equipo SITA FOAM Tester R2000 (SITA), según el método descrito en la presente memoria.

Para medir el volumen de espuma de una composición detergente simplificada, se prepara una solución de la siguiente forma, y se analiza según el método SITA descrito en la presente memoria. En primer lugar, se prepara agua ajustada a partir de agua desionizada, añadiendo 2,5 g/l de NaCl y NaOH 1 M hasta un pH de 10,3 a temperatura ambiente. El agua ajustada se calienta a continuación hasta una temperatura de 45 °C, y la composición detergente simplificada se añade a este agua ajustada a una concentración total de detergente de 4 g/l.

Para definir si un tensioactivo es de "Baja espumación" o de "Alta espumación", se preparó una solución de la siguiente forma y se sometió a ensayo con el método SITA descrito en la presente memoria. En primer lugar, se prepara agua ajustada a partir de agua desionizada, añadiendo 2,5 g/l de NaCl y NaOH 1 M hasta un pH de 10,3 a temperatura ambiente. El agua ajustada se calienta a continuación hasta una temperatura de 45 °C, y el tensioactivo se añade a este agua ajustada a un nivel de 0,4 g/l en una base de 100 % de peso de sustancia activa. Para cada tensioactivo usado en los ejemplos siguientes (espumación alta o baja), este valor se indica entre paréntesis en la introducción del ejemplo.

# 40 Ejemplo 1

El Ejemplo 1 muestra el máximo valor de espuma para diversas composiciones detergentes simplificadas, incluido un tensioactivo no iónico de alta espumación (MARLIPAL 24/70® de Sasol Corporation, Volumen de espuma = 346 ml), un tensioactivo no iónico poco espumante (PLURAFAC SLF180® de BASF-Wyandotte Corp, Volumen de espuma = 0 ml), y/o un supresor de las jabonaduras de tipo silicona (KS-530® de Shin-Etsu Chemical Industry Co).

La acción supresora de las jabonaduras de la combinación de Plurafac SLF180 y Shin-Etsu KS530 (composición D) es mucho mayor que el nivel de acción supresora de jabonaduras cuando se utiliza bien Shin-Etsu (composición B) o Plurafac SLF180 (composición C) en solitario.

g de sustancia activa por dosis de detergente (4 g/l) para cada composición	А	В	С	D
Marlipal 24/70 (Tensioactivo no iónico muy espumante)	2	2	2	2
Plurafac SLF 180 (Tensioactivo no iónico de baja espumación)	-	-	1,578	1,56
Shinetsu KS530 (Supresor de las jabonaduras de tipo silicona)	-	0,018	-	0,018
Total "No iónico de baja espumación" + "supresor de las jabonaduras"	0	0,018	1,578	1,578
Volumen de espuma (ml)	346	107	51	17

Tabla 1 - Volumen de espuma máximo obtenido con la composición detergente simplificada que incluye un tensioactivo no iónico muy espumante

## Ejemplo II

55

El Ejemplo 2 muestra el máximo valor de espuma para diversas composiciones detergentes simplificadas, que incluye un tensioactivo no iónico muy espumante (HLAS, Volumen de espuma = 745 ml), un tensioactivo no iónico

# ES 2 647 090 T3

poco espumante (PLURAFAC SLF180® de BASF-Wyandotte Corp, Volumen de espuma = 0 ml), y/o un supresor de las jabonaduras de tipo silicona (KS-530® de Shin-Etsu Chemical Industry Co).

Las Composiciones A, B y C son ejemplos de referencia.

5

10

15

La acción supresora de las jabonaduras de la combinación de Plurafac SLF180 y Shin-Etsu KS530 (composición D) es mucho mayor que el nivel de acción supresora de jabonaduras cuando se utiliza bien Shin-Etsu KS530 (composición B) o Plurafac SLF180 (composición C) en solitario.

g de sustancia activa por dosis de detergente (4 g/l) para cada composición	А	В	С	D
HLAS (tensioactivo aniónico muy espumante)	0,5	0,5	0,5	0,5
Plurafac SLF 180 (Tensioactivo no iónico de baja espumación)	-	-	1,632	1,56
Shinetsu KS530 (Supresor de las jabonaduras de tipo silicona)	-	0,072	-	0,072
Total "No iónico de baja espumación" + "supresor de las jabonaduras"	0	0,072	1,632	1,632
Volumen de espuma (ml)	669	93	211	3

Tabla 2 - Tensioactivo de espuma máximo obtenido con la composición detergente simplificada que incluye un tensioactivo aniónico muy espumante

Las dimensiones y valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos indicados, sino que, salvo que se indique lo contrario, debe considerarse que cada dimensión significa tanto el valor indicado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como "40 mm" se refiere a "aproximadamente 40 mm".

## REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavavajillas que comprende:

5

a) de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 % en peso de tensioactivo muy espumante que tiene un volumen de espuma superior a 30 ml según el ensayo descrito en la presente memoria en donde el tensioactivo muy espumante comprende un tensioactivo aniónico; b) de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 15 % en peso de tensioactivo no iónico de baja espumación que tiene un volumen de espuma inferior a 30 ml según el ensayo descrito en la presente memoria;

10

c) de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 5 % en peso de supresor de las jabonaduras seleccionado del grupo que consiste en una silicona fluida, una resina de silicona, sílice; y mezclas de los mismos: v

15

d) de aproximadamente 1 % a aproximadamente 50 % de aditivo reforzante de la detergencia,

en donde dicho detergente para lavavajillas tiene un volumen de espuma inferior a aproximadamente 30 ml por 250 ml de una solución detergente de 4,0 g/l a 45 ℃ según el método de ensayo descrito en la presente memoria.

20

Una composición según la reivindicación 1, en donde dicho tensioactivo muy espumante se selecciona del grupo que consiste en alquilsulfato, alquilsulfonato, alquilsulfosuccinatos y/o alquilsulfoacetato, y mezclas de los mismos.

3. 25

2

- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicho tensioactivo de baja espumación tiene un punto de enturbiamiento inferior a aproximadamente 40 °C.
- 4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicho tensioactivo no iónico de baja espumación tiene la fórmula:

30

# R1(EO)a(PO)b(BO)c

en donde R1 es un alquilo C6 a C20 lineal o ramificado; a es de aproximadamente 2 a aproximadamente 30; b es de 0 a aproximadamente 30; c es de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 y en donde ambos b y c no pueden ser simultáneamente 0, y cuando b es superior a 0 y c es igual a 0, entonces el tensioactivo tiene un valor HLB inferior a aproximadamente 10.

35

5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el supresor de las jabonaduras comprende un polisiloxano sustituido por uno o más restos seleccionados del grupo que consiste en un alquilo, un arilo, y mezclas de los mismos.

40

6. Una composición según la reivindicación anterior en donde dicho supresor de las jabonaduras comprende dimetilpolisiloxano, un compuesto de polisiloxano hidrófilo que tiene grupo polietilenoxipropilenoxi en la cadena lateral, y una sílice micropulverizada.

45 7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicho supresor de las jabonaduras está en forma de gránulos o líquido.

8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el aditivo reforzante de la detergencia se selecciona del grupo que consiste en carboxilatos, fosfatos, y mezclas de los mismos.

50

9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende un ingrediente adicional seleccionado del grupo que consiste en un blanqueador, un activador del blanqueador, una enzima, un agente para el cuidado de los metales, un polímero, y combinaciones de los mismos.

55

10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la relación en peso de supresor de las jabonaduras, tensioactivo no iónico poco espumante, y el tensioactivo aniónico muy espumante es de aproximadamente 1:9:3 a aproximadamente 1:35:11.

- 11. Un método de limpiar la vajilla que comprende la etapa de proporcionar una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en un ciclo de lavavajillas.
- 12. Un método de limpiar vajilla según la reivindicación 11, en donde el ciclo del lavavajillas es un ciclo de agua fría con una temperatura inferior a 50 ℃.