

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 440**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 1/66 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2015 E 15153929 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 3053997**

54 Título: **Composición de limpieza que comprende un catalizador de blanqueo y carboximetilcelulosa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.04.2018

73 Titular/es:

DALLI-WERKE GMBH & CO. KG (100.0%)
Zweifaller Strasse 120
52224 Stolberg, DE

72 Inventor/es:

DE BOER, ROBERT;
VAN OMMEN, JANCO;
MOL, RENÉ;
SANTBULTE, PAULA;
MAHMUD, KHALID y
VAN BOVEN, CATHY

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 661 440 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de limpieza que comprende un catalizador de blanqueo y carboximetilcelulosa

5 La presente solicitud se refiere a composiciones de limpieza que comprenden un catalizador de blanqueo que contiene metales, carboximetilcelulosa (CMC) y otros ingredientes que se utilizan comúnmente en las composiciones de limpieza, preferentemente sin TAED. La TAED es un compuesto que se utilizó por mucho tiempo como un activador de blanqueo en las composiciones de limpieza. Como la TAED no es muy estable en las formas líquidas de las composiciones de limpieza, generalmente se proporcionaba y se añadía a la composición en forma de
10 granulado, dicho granulado se preparaba cogranulando la TAED con un aglutinante polimérico, como por ejemplo celulosa, CMC o polímeros adecuados similares. Durante los últimos años se establecieron sistemas de blanqueo de composiciones de limpieza utilizando catalizadores de blanqueo en lugar o además de dicho activador de blanqueo TAED, por lo que dichos gránulos pasaron a omitirse de la composición.

15 La carboximetilcelulosa (CMC) no solo es un aglutinante adecuado para los procedimientos de cogranulación, sino que también actúa en las composiciones de limpieza como un agente antisedimentación. En las composiciones de limpieza modernas que ya no incluyen gránulos de TAED, la fuente de CMC de los gránulos que utilizan CMC como un aglutinante no se mantiene.

20 WO97/22680 describe una composición para lavavajillas automático sin TAED que comprende un catalizador de blanqueo que contiene metales, un mejorador, un tensioactivo no iónico, perborato de sodio y polímero. Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de limpieza eficaz para la limpieza y el blanqueo y que además prevenga los residuos de tierra sólidos en el agua residual o los sistemas de filtro de las lavadoras automáticas.

25 El presente objeto se cumple por una composición de limpieza que comprende al menos un catalizador de blanqueo que contiene metales y CMC, como se describe en la reivindicación 1. En una modalidad preferida, la composición de limpieza comprende al menos un catalizador de blanqueo que contiene metales y CMC, sin embargo, no contiene activador de blanqueo, en particular no contiene TAED.

30 La composición de limpieza de la presente invención es, preferentemente, una composición para lavavajillas o una composición para lavado de ropa, más preferentemente, una composición para lavavajillas automático (ADD).

35 La composición de la presente invención comprende al menos un catalizador de blanqueo que contiene metales que se selecciona de las sales de metales de transición o los complejos de metales de transición que aumentan el blanqueo, tales como, por ejemplo, los complejos de manganeso-, hierro-, cobalto-, rutenio- o molibdenosalen o - carbonilo. Los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos de trípode que contienen nitrógeno, así como los complejos de cobalto-, hierro-, cobre- y rutenio- amina también se pueden utilizar como los catalizadores de blanqueo. Dichos catalizadores se han descrito ampliamente en la técnica, p. ej., como se mencionó anteriormente, y son conocidos por los expertos en la técnica.

40 En la patente estadounidense 4.430.243, se desvela un tipo de catalizador de blanqueo que contiene metales que es un sistema de catalizador que comprende un catión de metal de transición de actividad catalítica de blanqueo definida, tal como cationes de cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno o manganeso, un catión de metales auxiliares que tiene poca o ninguna actividad catalítica de blanqueo, tal como cationes de zinc o aluminio, y
45 un secuestrante que tiene constantes de estabilidad definidas para los cationes de metales auxiliares y catalíticos, particularmente ácido etilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico) y sales solubles en agua de estos.

50 Otros tipos de catalizadores de blanqueo incluyen los complejos basados en manganeso desvelados en la patente estadounidense 5.246.621 y la patente estadounidense 5.244.594. Los ejemplos preferidos de estos catalizadores incluyen $Mn^{IV}(\mu-O)_3(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2(PF_6)_2$ ("MnTACN"), $Mn^{III}(\mu O)_1(\mu-OAc)_2(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}(\mu O)_6(1,4,7\text{-triazaciclononano})_4(ClO_4)_2$, $Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2(ClO_4)_3$ y mezclas de estos. Véase también la solicitud de patente europea 549.272. Otros ligandos adecuados para su uso en el presente documento incluyen 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano, 2-
55 metil-1,4,7-triazaciclononano, 2-metil-1,4,7-triazaciclononano y mezclas de estos y mezclas de nitrato de pentaaminoacetato cobalto (III) y MnTACN.

60 Los catalizadores de blanqueo útiles en las composiciones para lavavajillas automáticos y las composiciones de detergentes en polvo concentradas también se pueden utilizar en la presente invención. Para obtener ejemplos de catalizadores de blanqueo adecuados, véase la patente estadounidense 5.227.084 o la patente estadounidense 5.194.416 que presentan complejos de manganeso (IV) mononucleares, tales como $Mn(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})(OCH_3)_3(PF_6)$.

65 Otro tipo de catalizador de blanqueo, tal como se desvela en la patente estadounidense 5.114.606, es un complejo de manganeso (II), (III) y/o (IV) soluble en agua con un ligando que es un compuesto polihidroxi no carboxilado que

tiene al menos tres grupos C-OH consecutivos. Los ligandos preferidos incluyen sorbitol, iditol, dulcitol, manitol, xilitol, arabitól, adonitol, meso-eritritol, meso-inositol, lactosa y mezclas de estos.

La patente estadounidense 5.114.611 presenta un catalizador de blanqueo que comprende un complejo de metales de transición, que incluye Mn, Co, Fe o Cu, con un ligando no (macro)-cíclico. Dichos ligandos son de la fórmula: $R^1R^2N=C-B(R^3)-C=NR^4$, en el que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se pueden seleccionar cada uno de H, grupos alquilo y arilo sustituidos de modo que cada $R^1-N=C-R^2$ y $R^3-C=N-R^4$ forme un anillo de cinco o seis miembros. Dicho anillo también se puede sustituir. B es un grupo formador de puentes seleccionado de O, S, CR^5R^6 , NR^7 y C=O, en el que R^5 , R^6 y R^7 pueden ser cada uno H, grupos alquilo o arilo, incluidos grupos sustituidos o no sustituidos. Los ligandos preferidos incluyen anillos piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, imidazol, pirazol y triazol. Opcionalmente, dichos anillos se pueden sustituir con sustituyentes tales como alquilo, arilo, alcoxi, haluro y nitro. Se prefiere particularmente el ligando 2,2'-bispiridilamina. Los catalizadores de blanqueo preferidos incluyen complejos de Co, Cu, Mn, Fe, -bispiridilmetano y -bispiridilamina. Los catalizadores más preferidos incluyen $Co(2,2'-bispiridilamina)Cl_2$, Di(isotiocianato)bispiridilamina-cobalto (II), perclorato de trisdipiridilamina-cobalto(II), $Co(2,2'-bispiridilamina)_2O_2ClO_4$, perclorato de Bis-(2,2'-bispiridilamina) cobre(II), perclorato de tris(di-2-piridilamina) hierro(II) y mezclas de estos.

Otros ejemplos incluyen gluconato de Mn, $Mn(CF_3SO_3)_2$, $Co(NH_3)_5Cl$ y el Mn binuclear en complejo con los ligandos tetra-N-dentato y bi-N-dentato, incluidos $N_4Mn^{III}(\mu-O)_2Mn^{IV}N_4$ y $[Bipy_2Mn^{III}(\mu-O)_2Mn^{IV}bipy_2](ClO_4)_3$.

Los complejos de manganeso en el estado de valencia II, III, IV o V, que comprenden preferentemente uno o múltiples ligandos macrocíclicos con las funciones donantes N, NR, PR, O y/o S se emplean de manera particularmente preferida. Los ligandos que tienen funciones donantes de nitrógeno se emplean preferentemente. En este sentido, se prefiere particularmente seleccionar el al menos un catalizador de blanqueo de aquellos que tienen un grupo 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclonoanano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/Me-TACN) 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/TACN) como los ligandos macromoleculares. Los complejos de manganeso preferidos son, por ejemplo, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (MnTACN), $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc=OC(O)CH₃) y el complejo de Mn^{VI} con 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano.

En una modalidad particularmente preferida, al menos un catalizador de blanqueo que contiene metales utilizado de acuerdo con la invención es MnTACN.

El catalizador de blanqueo puede representar desde al menos el 0,002 % en peso, preferentemente, al menos el 0,004 % en peso, más preferentemente, entre el 0,008 y el 0,23 % en peso, más preferentemente, entre el 0,012 y el 0,15 % en peso, incluso más preferentemente entre el 0,016 y el 0,12 % en peso, más preferentemente entre el 0,016 y el 0,08 % en peso de la composición de limpieza. Estas cantidades están representadas, p. ej., por una dosis de al menos 0,5 mg, preferentemente al menos 1 mg, más preferentemente entre 2 y 30 mg, más preferentemente entre 3 y 20 mg, incluso más preferentemente entre 4 y 15 mg, más preferentemente entre 4 y 10 mg de catalizador de blanqueo con una dosis agregada de 13 a 25 gramos de la composición de limpieza restante (como una carga de lavado).

El catalizador de blanqueo se puede agregar en forma de gránulos, p. ej., gránulos que comprenden MnTACN y un aglutinante. En una modalidad preferida, dicho aglutinante puede ser CMC. En otras modalidades, el aglutinante puede ser cualquier otro aglutinante adecuado, como polímeros orgánicos o compuestos carboxilados, sales orgánicas e inorgánicas solubles en agua, silicatos, compuestos orgánicos que tienen un peso molecular de menos de 500 g/mol, p. ej., azúcares, citrato, succinato, maleato y polímeros orgánicos que tienen un peso molecular de 800 - 1.000.000 g/mol, seleccionados preferentemente del grupo que consiste en homo y copolímeros, incluidos copolímeros de injerto, más preferentemente de ácido poliacrílico o los derivados de este, polietilenglicoles o derivados de estos, alcohol polivinílico o derivados de este, polivinilpirrolidona o derivados de esta, almidón o derivados de este, celulosa o derivados de esta, un copolímero de injerto de alcohol polivinílico-polietilenglicol, polietileno, polisacáridos, poliglucosa, goma guar, pectina, lignina, goma cerragen, proteínas diferentes de enzimas o mezclas de cualquiera de los anteriores. En el caso de que se utilicen estos gránulos que comprenden el catalizador de blanqueo y CMC como aglutinante, la cantidad descrita abajo para el agregado de CMC se puede proporcionar ya sea sola por dichos gránulos o los gránulos se proporcionan junto con el agregado de más CMC. Además, el catalizador de blanqueo se puede proporcionar en forma de gránulos que comprenden enzimas como se describe abajo.

La composición de limpieza de acuerdo con la presente invención comprende carboximetilcelulosa (CMC) en una cantidad de al menos el 0,02 % (p/p), preferentemente al menos el 0,05 % de la composición de limpieza, preferentemente en un intervalo de entre el 0,05 y el 5 %, más preferentemente en el intervalo de entre el 0,1 y el 4 %, incluso más preferentemente entre el 0,15 y el 3 %. La CMC tiene preferentemente un grado de sustitución (ds) promedio de al menos 0,1, preferentemente entre 0,1 y 2,5, preferentemente entre 0,2 y 2,0, preferentemente entre 0,3 y 1,5 y, más preferentemente, entre 0,4 y 1,0.

Dicha CMC se puede agregar a la composición de limpieza en forma de un polvo que fluye libremente, en forma de gránulos o como parte de gránulos (p. ej., actuando como un aglutinante).

5 De acuerdo con la presente invención, se prefiere particularmente que la composición de limpieza no comprenda un activador de blanqueo, en particular que no comprenda TAED. Con activador de blanqueo, se hace referencia a cualquier compuesto que genere la posibilidad de utilizar una temperatura comparativamente baja para lograr el rendimiento de blanqueo deseado cuando se aplican agentes de blanqueo basados en peróxido inorgánico. Dicho activador de blanqueo reacciona con el peroxígeno para formar un perácido orgánico. Dependiendo del activador de blanqueo utilizado, estos perácidos pueden tener un carácter hidrofóbico o hidrofílico.

10 Algunos ejemplos de agentes activadores de blanqueo utilizados comúnmente en las composiciones de limpieza incluyen, entre otros, tetraacetilendiamina (TAED), sulfonato de nonanoiloxibenceno de sodio (NOBS), acetil caprolactona, N-metil morfolinio acetonitrilo y sales de este, 4-(2-decanoiloxietoxicarbonilo)benzenosulfonato de sodio (DECOBS) y sales de estos, lauriloxibencilsulfonato (LOBS), iso-lauriloxibencilsulfonato (I-LOBS), N-metilmorfolinio-acetonitrilo (MMA), Pentaacetilglucosa, Nitrilquats, Benzoilcaprolactam (BzCL), 4-nitrobenzoilcaprolactam, 3-clorobenzoilcaprolactam, benzoiloxibencilsulfonato (BOBS), fenilbenzoato (PhBz), decanoiloxibencilsulfonato (C10-OBS), benzoil-valerolactam (BZVL), octanoiloxibencilsulfonato (C8-OBS), sal de 4-[N-(nonanoil)aminohezanoiloxi]-bencilsulfonato-sodio (NACA-OBS), 10-undecenoiloxibencilsulfonato (UDOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), éster perhidrolizable, enzima perhidrolítica combinada con un sustrato hidrolizable por esta enzima, acetil caprolactona, acetil caprolactam (N-acetilhexanolactam) (p. ej., Peractive LAC), N-metil morfolinio acetonitrilo y sales de estos (tal como Sokalan BMG de BASF).

20 La composición de limpieza se puede proporcionar en forma de un polvo, granulados, una pastilla de una capa, una pastilla de varias capas o fases (p. ej., pastilla en pastilla), una barra, una bolsa, una bolsa con diferentes compartimientos, un líquido o cualquier otra forma adecuada o combinaciones de estos. Preferentemente, en particular, se proporciona la composición de limpieza que comprende dichas partículas granuladas en forma de una bolsa, una bolsa con diferentes compartimientos o una pastilla, preferentemente una pastilla de varias fases.

OTROS INGREDIENTES

30 La composición de limpieza de la presente invención además puede comprender cualquiera de los ingredientes conocidos en la técnica como ingredientes comunes en las composiciones de limpieza, particularmente en las composiciones para lavavajillas automático. Dicho al menos un ingrediente adicional se selecciona del grupo que consiste, p. ej., en tensioactivos, preferentemente tensioactivos aniónicos, enzimas, agentes formadores de complejos, agentes dispersantes, abrillantadores ópticos, estabilizantes, colorantes, odorizantes, agentes antisedimentación, agentes anticorrosión, agentes formadores de pastillas, desintegrantes, agentes de protección de la plata, tintas y perfume, sin ninguna restricción.

En las modalidades preferidas, la composición de limpieza comprende como ingredientes adicionales al menos un tipo de tensioactivo, preferentemente tensioactivos aniónicos y al menos una enzima.

40 Además, se pueden incluir todos los ingredientes opcionales que se sabe en la técnica que son eficaces o que se pueden utilizar en las composiciones de limpieza, en particular en las composiciones para lavavajillas automático. Dichos ingredientes adicionales no limitan la presente invención.

MEJORADORES, COMEJORADORES

45 La composición de la presente invención comprende el 0.1-90 % en peso de uno o más mejoradores como al menos otro ingrediente adicional.

Las principales funciones de los mejoradores son ablandar el agua de lavado, proporcionar alcalinidad y una capacidad de amortiguación al líquido de lavado y tener una función antisedimentación o dispersante en la composición de limpieza. Las propiedades físicas de la composición de limpieza también dependen de los mejoradores que se utilicen.

50 Para controlar el pH de la composición, así como su dureza mineral, se pueden incorporar mejoradores inorgánicos, así como mejoradores orgánicos en la composición. Además, estos mejoradores pueden ayudar a eliminar la tierra particulada. Si está presente en la composición de acuerdo con la presente invención, el mejorador o la mezcla de mejoradores, preferentemente, estará presente en una cantidad de entre el 0,1 y el 90 % en peso, preferentemente, en una cantidad de entre el 5 y el 80 % en peso, más preferentemente, en una cantidad de entre el 8 y el 70 % en peso, e incluso más preferentemente en una cantidad de entre el 10 y el 50 % en peso, basándose en la composición completa.

55 Se incluyen entre los mejoradores en este contexto, en particular, los silicatos, aluminosilicatos, carbonatos, sulfatos, comejoradores orgánicos y -en los casos en los cuales no existan prejuicios ambientales contra su uso- también los fosfatos. Los mejoradores de fosfato adecuados incluyen sales alcalinas, de amonio o alcanolamonio de polifosfatos, incluidos tripolifosfatos, pirofosfatos y meta-fosfatos poliméricos. En una modalidad, la composición de la presente invención comprende menos del 5 % en peso de un mejorador de polifosfato, basándose en la composición completa.

65

Entre los múltiples fosfatos que se pueden obtener a nivel comercial, los fosfatos de metales alcalinos son los más importantes para los agentes de acuerdo con la presente invención, con particular preferencia por el trifosfato pentasódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio) resp. trifosfato de pentapotasio, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio).

5 Si se utilizan fosfatos, la proporción en peso del fosfato en términos del peso total de la composición de limpieza es preferentemente entre el 1 y el 70 % en peso, más preferentemente entre el 10 y el 60 % en peso, y más preferentemente entre el 20 y el 50 % en peso.

10 Además o en lugar de un mejorador inorgánico, la composición de la presente invención también puede comprender un mejorador orgánico, incluidos mejoradores de policarboxilato en forma de su ácido o una sal, incluidas sales de metales alcalinos, tales como sales de potasio, sodio y litio.

El grupo de mejoradores preferidos incluye, en particular, los citratos, así como los carbonatos y los comejoradores orgánicos. El término "citrato" en la presente incluye el ácido cítrico y sus sales, en particular, sus sales de metales alcalinos.

15 Los carbonatos y/o carbonatos de hidrógeno, preferentemente carbonatos de metales alcalinos, preferentemente, en particular, el carbonato de sodio, se agregan preferentemente, en particular, en cantidades de entre el 5 y el 70 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 40 % en peso y, especialmente, entre el 15 y el 60 % en peso, cada uno con respecto al peso del agente lavavajillas.

20 Los policarboxilatos/ácidos policarboxílicos y los fosfonatos se pueden mencionar particularmente como los comejoradores orgánicos. Estas clases de sustancias se describen abajo.

25 Algunos mejoradores orgánicos útiles son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que se pueden utilizar en forma del ácido libre y/o sus sales de sodio, ácidos policarboxílicos que en este contexto se entiende que son ácidos carboxílicos que poseen más de una función de ácido. Estos incluyen, por ejemplo, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA) y mezclas de estos. Además de su efecto mejorador, los ácidos libres también poseen normalmente la propiedad de un componente acidificante y, por lo tanto, también actúan para establecer un pH relativamente bajo y moderado de los agentes de la invención. El ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de estos se deben mencionar particularmente en este sentido.

35 Las sustancias mejoradoras orgánicas que se pueden utilizar son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que se pueden utilizar en forma del ácido libre y/o sales de sodio de estos, se entiende por "ácidos policarboxílicos" aquellos ácidos carboxílicos que poseen más de una función de ácido. Estos son, por ejemplo, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que dicho uso no sea objetable por motivos ambientales, así como mezclas de estos. Los ácidos libres también poseen normalmente, además de su efecto mejorador, la propiedad de un componente acidificante y, por lo tanto, también actúan para establecer un pH más bajo y moderado para los agentes de lavado o limpieza. Se deben mencionar en este contexto, en particular, el ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas de estos.

40 El ácido cítrico o las sales de ácido cítrico se utilizan con particular preferencia como una sustancia mejoradora. Otra sustancia mejoradora particularmente preferida es el ácido metilglicinadiacético (MGDA). De acuerdo con la invención, se prefiere particularmente agregar MGDA como al menos un mejorador/agente formador de complejos en la composición.

45 Los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferentemente disuccinato de etilendiamina, son otros comejoradores adecuados. Se podría utilizar etilendiamino-N,N'-disuccinato (EDDS), preferentemente en la forma de sus sales de sodio o magnesio. También se prefieren en este contexto los disuccinatos de glicerol y los trisuccinatos de glicerol.

50 Para mejorar el rendimiento de limpieza y/o ajustar la viscosidad, los agentes de limpieza líquidos pueden contener al menos un polímero modificado hidrofóbicamente, preferentemente un polímero modificado hidrofóbicamente que contiene grupos de ácido carboxílico, la cantidad en peso del polímero modificado hidrofóbicamente en términos del peso total del agente de limpieza es preferentemente entre el 0,1 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 8,0 % en peso, y en particular entre el 0,4 y el 6,0 % en peso.

POLÍMEROS

60 Para complementar los mejoradores descritos arriba, el agente de limpieza contiene polímeros que tienen actividad de limpieza. La proporción en peso de los polímeros que tienen actividad de limpieza en términos del peso total de los agentes de limpieza automática de acuerdo con la presente invención es de entre el 0,1 y el 20 % en peso, preferentemente entre el 1,0 y el 15 % en peso, y en particular entre el 2,0 y el 12 % en peso.

65 Los polímeros adecuados son conocidos por los expertos en la técnica y comprenden, p. ej., policarboxilatos poliméricos; estos son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos de ácido poliacrílico o de ácido polimetacrílico, por ejemplo, aquellas que tienen un peso molecular relativo de entre 500 y 70.000 g/mol o derivados de estas.

Los pesos moleculares indicados para los policarboxilatos poliméricos son en el presente documento los pesos moleculares promedio en peso Mw de la forma ácida respectiva, que se determinaron en principio mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), con el uso de un detector de UV. La medición se realizó contra un estándar de ácido poliacrílico externo que produce valores de pesos moleculares realistas debido a su afinidad estructural con los polímeros que se están investigando.

Los polímeros adecuados son, en particular, poliacrilatos que tienen preferentemente un peso molecular de entre 2.000 y 20.000 g/mol. De este grupo, a su vez, los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares de entre 2.000 y 10.000 g/mol y, de manera particularmente preferida entre 3.000 y 5.000 g/mol, se pueden preferir debido a su solubilidad superior.

También son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, en particular los de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico que contienen entre el 50 y el 90 % en peso de ácido acrílico y entre el 50 y el 10 % en peso de ácido maleico han resultado particularmente adecuados. Su peso molecular relativo, basándose en los ácidos libres, es igual a, en general, entre 2.000 y 70.000 g/mol, preferentemente entre 20.000 y 50.000 g/mol, y en particular entre 30.000 y 40.000 g/mol.

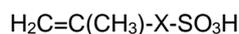
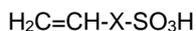
Los polímeros que contienen un grupo de ácido sulfónico, en particular los del grupo de los polisulfonatos copoliméricos, se utilizan preferentemente como polímeros que tienen actividad de limpieza. Estos polisulfonatos copoliméricos contienen, además de monómeros que contienen un grupo de ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

Los ácidos carboxílicos insaturados de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ se utilizan con particular preferencia como ácidos carboxílicos insaturados, en los cuales la fórmula R^1 a R^3 , independientemente entre sí, indica -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada que tiene entre 2 y 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono o poliinsaturado de cadena lineal o ramificada que tiene entre 2 y 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno como se definieron arriba sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH, o indican -COOH o -COOR⁴, en el que R⁴ es un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos insaturados particularmente preferidos son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloro-acrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenilacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilomalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o mezclas de estos. Queda claro que también se pueden utilizar ácidos dicarboxílicos insaturados.

En el contexto de los monómeros que contienen un grupo de ácido sulfónico, se prefieren los de fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en los que R⁵ a R⁷, independientemente entre sí, indican -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada que tiene entre 2 y 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono o poliinsaturado de cadena lineal o ramificada que tiene entre 2 y 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH, o indican -COOH o -COOR⁴, en el que R⁴ es un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, y X indica un grupo espaciador presente opcionalmente que se selecciona de -(CH₂)_n- en el que n=0 a 4, -COO-(CH₂)_k- en el que k=1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

Entre estos monómeros, se prefieren los de las fórmulas



$HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3-H$, en el que R⁶ y R⁷, independientemente entre sí, se seleccionan de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, y X indica un grupo espaciador presente opcionalmente que se selecciona de -(CH₂)_n- en el que n=0 a 4, -COO-(CH₂)_k- en el que k=1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

Los monómeros que contienen un grupo de ácido sulfónico particularmente preferidos en este contexto son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxil-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y mezclas de los ácidos mencionados anteriormente o sales solubles en agua de estos.

Los grupos de ácido sulfónico pueden estar presentes en los polímeros de forma completa o parcialmente neutralizada. Se prefiere el uso de copolímeros que contienen un grupo de ácido sulfónico de forma parcial o completamente neutralizada.

5 El peso molecular de los sulfo-copolímeros se puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros a la aplicación deseada. Los agentes para lavavajillas automático preferidos se caracterizan porque los copolímeros tienen pesos moleculares de entre 2.000 y 200.000 g/mol¹, preferentemente entre 4.000 y 25.000 g/mol¹, y en particular entre 5.000 y 15.000 g/mol¹.

10 Los copolímeros también pueden abarcar, además de los monómeros que contienen un grupo carboxilo y los monómeros que contienen un grupo de ácido sulfónico, al menos un monómero hidrofóbico, preferentemente no iónico. El uso de estos polímeros modificados hidrofóbicamente permite mejorar, en particular, el rendimiento de enjuague de los agentes para lavavajillas automático de acuerdo con la presente invención. Se prefieren agentes de limpieza que contienen un copolímero que abarca

- 15
- i) monómeros que contienen un grupo de ácido carboxílico,
 - ii) monómeros que contienen un grupo de ácido sulfónico,
 - iii) opcionalmente (a) monómeros no iónicos de acuerdo con la presente invención.

20 El uso de estos terpolímeros ha permitido mejorar el rendimiento de enjuague de los agentes para lavavajillas automático de acuerdo con la presente invención con respecto a los agentes para lavavajillas similares que contienen sulfopolímeros sin el agregado de monómeros no iónicos.

25 Los monómeros no iónicos utilizados son, preferentemente, monómeros de la fórmula general R¹R²C=C(R³)-X-R⁴, en la que R¹ a R³, independientemente entre sí, indican -H, -CH₃ o -C₂H₅, X indica un grupo espaciador presente opcionalmente que se selecciona de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ indica un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada que tiene entre 2 y 22 átomos de carbono o un resto insaturado, preferentemente aromático que tiene entre 6 y 22 átomos de carbono.

30 Los monómeros no iónicos particularmente preferidos son buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexino, 1-octeno, α-olefinas que tienen 10 o más átomos de carbono tal como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y C₂₂-α-olefina, 2-estireno, α-metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster propílico de ácido acrílico, éster butílico de ácido acrílico, éster pentílico de ácido acrílico, éster hexílico de ácido acrílico, éster metílico de ácido metacrílico, N-(metil)acrilamida, éster 2-etilhexílico de ácido acrílico, éster 2-etilhexílico de ácido metacrílico, N-(2-etilhexil)acrilamida, éster octílico de ácido acrílico, éster octílico de ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, éster laurílico de ácido acrílico, éster laurílico de ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, éster estearílico de ácido acrílico, éster estearílico de ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, ácido behenílico de ácido acrílico, éster behenílico de ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o mezclas de estos.

45 La proporción en peso de los copolímeros que contienen un grupo de ácido sulfónico en términos del peso total de los agentes de limpieza de acuerdo con la presente invención es, preferentemente, de entre el 0,1 y el 15 % en peso, preferentemente entre el 1,0 y el 12 % en peso, y en particular entre el 2,0 y el 10 % en peso.

Los mejoradores orgánicos que se pueden mencionar son en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, poli-carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetatos, dextrinas u otros mejoradores orgánicos.

50 ENZIMAS

La composición de la presente invención además puede comprender al menos una enzima.

55 En general, las enzimas se suelen utilizar para ayudar a eliminar las manchas. En la mayoría de los casos, las enzimas reaccionan con la suciedad y la descomponen en partes que tienen mayor solubilidad en agua o son más dispersables en el líquido de lavado.

60 Las enzimas que se pueden utilizar en las composiciones de limpieza incluyen, entre otras, proteasas, amilasas, lipasas, celulasas, mananasa, peroxidasa, oxidasa, xilanasa, pululanasa, glucanasa, pectinasa, cutinasa, hemicelulasas, glucoamilasas, fosfolipasas, estererasas, queratanasas, reductasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, tanasas, pentosanasas, malanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa o mezclas de estas. Estas enzimas son conocidas por los expertos en la técnica.

65 Las enzimas particularmente preferidas se seleccionan de un grupo que consiste en amilasas, lipasas, proteasas, celulasas o mezclas de estas, la al menos una enzima más preferida es una proteasa.

Las enzimas también se pueden agregar a la composición en forma de gránulos que comprenden el catalizador de blanqueo que contiene metales y la enzima que se describe en la solicitud de patente europea conjunta que tiene el número de solicitud 14 176 133.8. En dichos gránulos, al menos el 2 % en peso del núcleo de los gránulos está representado por el catalizador de blanqueo y las enzimas. En una modalidad preferida de la invención, el catalizador de blanqueo y las enzimas se proporcionan en forma de dichos gránulos, en los que al menos el 5 % en peso del núcleo está representado por el catalizador de blanqueo y las enzimas, preferentemente al menos el 10 % en peso, más preferentemente al menos el 20 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 40 % en peso. Si no se utiliza un soporte en el núcleo interno, el núcleo de los gránulos puede consistir en el catalizador de blanqueo y las enzimas o hasta el 90 % en peso, hasta el 80 % en peso o hasta el 70 % en peso están representados por el catalizador de blanqueo y las enzimas.

En las modalidades preferidas de dichos gránulos, se cumple al menos uno de los siguientes parámetros: la proporción entre el al menos un catalizador de blanqueo y la al menos una enzima dentro del núcleo se encuentra en el intervalo de entre 100:1 y 1:100, preferentemente en el intervalo de entre 50:1 y 1:50, más preferentemente en el intervalo de entre 40:1 y 1:40, incluso más preferentemente en el intervalo de entre 30:1 y 1:30, incluso más preferentemente en el intervalo de entre 20:1 y 1:20, incluso más preferentemente en el intervalo de entre 10:1 y 1:10 y más preferentemente en el intervalo de entre 5:1 y 1:5; la proporción entre el núcleo y el recubrimiento (en % en peso) es de entre 100:1 y 1:4, preferentemente entre 80:1 y 1:2, más preferentemente entre 60:1 y 1:1, incluso más preferentemente entre 50:1 y 2:1 o entre 40:1 y 5:1, y más preferentemente en el intervalo de entre 30:1 y 10:1 o 20:1.

Además, en una modalidad preferida, el núcleo puede comprender como un ingrediente adicional al menos uno de polímeros orgánicos o compuestos carboxilados solubles en agua, sales orgánicas e inorgánicas solubles en agua, silicatos, compuestos orgánicos que tienen un peso molecular de menos de 500 g/mol, p. ej., azúcares, citrato, succinato, maleato y polímeros orgánicos que tienen un peso molecular de 800 - 1.000.000 g/mol, seleccionados preferentemente del grupo que consiste en homo y copolímeros, incluidos copolímeros de injerto, más preferentemente de ácido poliacrílico o los derivados de este, polietilenglicoles o derivados de estos, alcohol polivinílico o derivados de este, polivinilpirrolidona o derivados de esta, almidón o derivados de este, celulosa o derivados de esta, un copolímero de injerto de alcohol polivinílico-polietilenglicol, polietileno, polisacáridos, poliglucosa, goma guar, pectina, lignina, goma cerragen, proteínas diferentes de enzimas, citrato, succinato, maleato, azúcares, sales y silicatos o mezclas de cualquiera de los anteriores, y/o carboximetilcelulosa, azúcares que tienen un peso molecular de menos de 500 g/mol o al menos un portador adecuado en el núcleo.

En una modalidad preferida particular, el granulado comprende carboximetilcelulosa en una cantidad de entre el 0,5 y el 10 % en peso en el gránulo. Esta cantidad en el gránulo permite que se proporcione la cantidad mencionada anteriormente de CMC en la composición de limpieza.

Preferentemente, la partícula granular que comprende el catalizador de blanqueo y las enzimas se proporciona junto con el resto de la composición de limpieza, preferentemente en forma de una composición de limpieza comprimida. Si el catalizador de blanqueo y las enzimas se proporcionan en forma de dichos gránulos en la composición de limpieza, la proporción (p/p) de las partículas granulares a la composición de limpieza restante preferentemente se encuentra en el intervalo de entre 1:5 y 1:50.000, más preferentemente entre 1:10 y 1:10.000, y más preferentemente entre 1:25 y 1:500, lo que significa que la composición comprende 0,002 - 20 % en peso, preferentemente 0,01 - 10 % en peso, más preferentemente 0,2 - 4 % en peso de las partículas granulares.

AGENTE FORMADOR DE COMPLEJOS

Otro ingrediente preferido de las composiciones de limpieza es al menos un agente formador de complejos. La composición de limpieza de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes formadores de complejos como al menos otro ingrediente.

Los agentes formadores de complejos se utilizan comúnmente como mejoradores para apoyar el rendimiento de los mejoradores.

Una función de los agentes formadores de complejos es capturar los iones de trazas metálicas, como Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Hg(II), Ni(II), Pb(II), Pd(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II). Estos iones pueden interferir con o alterar determinados procedimientos de la limpieza en la lavadora, como, p. ej., el rendimiento de blanqueo.

Los agentes formadores de complejos que se sabe que se utilizan en las composiciones de limpieza incluyen, entre otros, ácido S,S-etilendiamino-N,N'-disuccínico (S,S-EDDS), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), penta(metilenfosfonato) de dietilentriamina (DETPMP), ácido nitrilotriacético (NTA), diglicina de etanol (EDG), ácido imino disuccínico (IDS), ácido metilglicina diacético (MGDA), ácido dietilentriamino pentaacético (DTPA), ácido etilendiamino dihidroxifenil acético (EDDHA), ácido N-(hidroxietyl) etilendiamino triacético (HEDTA), ácido hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP), ácido fítico, dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA),

tetraetilenpentamina (TEPA), aminoetiletanolamina (AEEA), ácido glutámico N,N-diacético (GLDA), ácido 1,3-propilendiamino tetraacético (PDTA), ácido glucoheptónico, ácido dipicolínico, ácido etilendiamino tetra(metilenfosfónico) (EDTMPA), ácido 2-hidroxi-etiliminodiacético (HEIDA) o sales solubles en agua de estos o mezclas de estos.

5 Además, los fosfonatos son agentes formadores de complejos preferidos. Los fosfonatos útiles abarcan, además de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, una serie de compuestos diferentes tales como, por ejemplo, ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP). Se prefieren en la presente solicitud el hidroxialcano- o los aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular
10 importancia como comejorador. Se utiliza, preferentemente, como una sal de sodio, la sal disódica reacciona de forma neutra y la sal tetrasódica de forma alcalina (pH 9). Los aminoalcanofosfonatos adecuados son, p. ej., etilendiaminotetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminopentametilenfosfonato (DTPMP), así como homólogos superiores de estos. Se utilizan preferentemente como las sales de sodio que reaccionan de forma neutra, p. ej., como una sal hexasódica de EDTMP resp. como una sal hepta y octasódica de DTPMP. De la clase de los
15 fosfonatos, HEDP se utiliza preferentemente como un mejorador. Los aminoalcanofosfonatos además poseen una amplia capacidad de unirse a los metales pesados. En consecuencia, se puede preferir, en particular, si los agentes también contienen blanqueadores, utilizar aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o mezclas de los fosfonatos mencionados anteriormente.

Se prefieren particularmente uno o más fosfonatos del grupo de

- a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o sales de este,
- b) ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico) (EDTMP) y/o sales de estos,
- c) ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y/o sales de este,
- d) ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sales de este,
- e) ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o sales de este,
- f) ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico) (HDTMP) y/o sales de este,
- g) ácido nitrilotri(metilenfosfónico) (NTMP) y/o sales de este.

Las composiciones de lavado o limpieza que contienen ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP) como fosfonatos se prefieren particularmente.

Por supuesto que las composiciones de limpieza de acuerdo con la presente invención pueden contener dos o más fosfonatos diferentes. Las composiciones de limpieza preferidas pueden contener al menos un agente formador de complejos del grupo anterior en términos del peso total del agente de limpieza en un intervalo de entre el 0,01 y el 8,0 % en peso, preferentemente entre el 0,02 y el 5,0 % en peso, y en particular entre el 0,05 y el 3,0 % en peso.

Los mejoradores y los comejoradores se pueden agregar en general a la composición en forma de ácido, neutralizados o de forma parcialmente neutralizada. Cuando se utilizan de forma parcial o totalmente neutralizada, se prefieren las sales de metales alcalinos, como sodio, potasio y litio, o sales de amonio.

TENSIOACTIVOS

La composición de limpieza de la presente invención comprende el 0.1 - 10 % en peso de tensioactivo no iónico y puede comprender uno o más tensioactivos adicionales como al menos un ingrediente adicional. Dichos tensioactivos se pueden seleccionar de tensioactivos aniónicos, catiónicos o anfotéricos, sin embargo, son preferentemente aniónicos. Las principales funciones de los tensioactivos son cambiar la tensión superficial, la dispersión, el control de la espuma y la modificación de la superficie.

Un tipo especial de tensioactivo utilizado en las composiciones de limpieza para lavavajillas automático es un tensioactivo de "arrastre". Un tensioactivo de "arrastre" tiene la propiedad de que parte del tensioactivo utilizado permanece en la máquina después de los ciclos de enjuague para dar un rendimiento durante el ciclo de enjuague final y la fase de secado (opcional) del ciclo de lavado completo de la máquina lavavajillas. Este tipo de tensioactivo se describe de forma más detallada en EP 1 524 313.

Para las composiciones de limpieza para lavavajillas automático, se utilizan comúnmente tensioactivos no iónicos alcoxilados y tensioactivos Gemini. Los grupos alcoxi consisten mayoritariamente en etilenoóxido, propilenoóxido y butilenoóxido o combinaciones de estos. También se sabe que se utilizan tensioactivos anfotéricos en las composiciones de limpieza para lavavajillas automático.

Los tensioactivos de poliglucósido de alquilo también se pueden utilizar en las composiciones de limpieza para lavavajillas automático, preferentemente en una forma de baja formación de espuma. Más preferentemente, la composición de la presente invención comprende una mezcla de tensioactivos aniónicos y no iónicos. La cantidad total de tensioactivo, preferentemente, se puede encontrar en el intervalo de entre el 0,1 y el 50 % en peso, más preferentemente entre el 1 y el 30 % en peso, incluso más preferentemente entre el 1,5 y el 25 % en peso, incluso más preferentemente entre el 1,5 y el 20 % en peso, y más preferentemente entre el 1,5 y el 15 % en peso, basándose en la composición completa. Preferentemente, la composición comprende al menos un tensioactivo no iónico y al menos un tensioactivo aniónico, en los que la proporción de la cantidad combinada de tensioactivos aniónicos y la cantidad de tensioactivos no iónicos preferentemente es mayor que 1:1 y más preferentemente se encuentra en el intervalo de entre 1,1:1 y 5:1.

Los tensioactivos aniónicos adecuados para utilizar en las composiciones de limpieza, en particular junto con las

enzimas son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, ácidos alquilbencenosulfónicos o sales de estos y ácidos alquilsulfónicos o sales de estos.

Los tensioactivos alquilsulfónicos o sulfónicos de alquilbenceno aniónicos adecuados incluyen en particular alquilbencenosulfonatos C₅-C₂₀, preferentemente C₁₀-C₁₆, incluso más preferentemente C₁₁-C₁₃, en particular sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS), alquilestersulfonatos, alquenosulfonatos primarios o secundarios, ácidos policarboxílicos sulfonados y cualquier mezcla de estos. También se pueden utilizar alquilestersulfatos.

Otros tensioactivos preferidos son los tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma. Los agentes de lavado o limpieza, particularmente los agentes de limpieza para el lavado de vajilla y, entre estos, preferentemente para lavavajillas automáticos, se prefieren especialmente cuando comprenden tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Los tensioactivos no iónicos preferidos son alcoholes alcoxilados, de forma ventajosa etoxilados, particularmente primarios que contienen preferentemente entre 8 y 18 átomos de carbono y, en promedio, entre 1 y 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el grupo alcohol puede ser lineal o, preferentemente, ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener, p. ej., residuos lineales y ramificados con metilo en la forma de las mezclas presentes normalmente en los restos de oxoalcoholes. Se prefieren particularmente, sin embargo, etoxilatos de alcohol con grupos lineales de alcoholes de origen natural con 6 a 22 átomos de carbono, p. ej., alcohol de coco, palma, sebo u oleílico, y un promedio de entre 2 y 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos a modo de ejemplo incluyen alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO o 4 EO, alcoholes C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO o 7 EO, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de estos, tal como mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados citados de etoxilación constituyen valores promedio estadísticamente que pueden ser un número entero o un número fraccionario para un producto específico. Los etoxilatos de alcohol preferidos tienen una distribución homóloga estrecha (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos, también se pueden utilizar alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de estos son alcohol graso de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 100 EO. En consecuencia, se utilizan de forma particularmente preferida tensioactivos no iónicos etoxilados preparados a partir de monohidroxi alcanos C⁶⁻²⁰ o alquifenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₂₋₂₀ y más de 12 moles, preferentemente más de 12 moles y especialmente más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Un tensioactivo no iónico particularmente preferido se obtiene de un alcohol graso de cadena lineal que contiene entre 16 y 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), preferentemente un alcohol C₁₈, y al menos 12 moles, preferentemente al menos 15 moles y más preferentemente al menos 20 moles de óxido de etileno. De estos tensioactivos no iónicos, se prefieren particularmente los denominados etoxilatos de intervalo estrecho. Además, se utilizan preferentemente en particular los tensioactivos que comprenden uno o más alcoholes grasos de sebo con 20 a 30 EO junto con un antiespumante de silicona.

Ejemplos de tensioactivos preferidos se seleccionan de un grupo que consiste en tensioactivos gemini con una cadena C corta (C8- C12) como espaciador y dos veces grupos 5-40EO como grupos principales hidrofílicos (p. ej., Dehypon GRA, Dehypon E 127, Genapol EC 50, Genapol EC 65) y tensioactivo de arrastre de cadena larga (C₁₂₋₂₂) etoxilado alto (20-100EO) Lutensol AT Types. Además, todos los tensioactivos que se sabe que se utilizan comúnmente en las composiciones de limpieza pueden formar parte de la composición, esto incluye todos los tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfotéricos conocidos en la técnica. La presente invención no está limitada por ninguno de los tensioactivos que se utilizan comúnmente en las composiciones para lavavajillas automático.

AGENTES BLANQUEADORES

La composición de la presente invención comprende el 1-40 % en peso de percarbonato de sodio y/o perborato de sodio y opcionalmente uno o más agentes blanqueadores como al menos otro ingrediente adicional.

Los agentes de blanqueo se pueden utilizar en una composición de limpieza ya sea solos o junto con un activador de blanqueo y/o un catalizador de blanqueo. La función del agente de blanqueo es la eliminación de las manchas blanqueables y lograr un efecto antibacteriano sobre la carga y dentro de la máquina lavavajillas o lavadora. Otros agentes de blanqueo que se pueden utilizar en las composiciones de limpieza incluyen, entre otros, compuestos de cloro activo, compuestos de peróxigeno inorgánico y perácidos orgánicos. Algunos ejemplos son el peróxido de hidrógeno, compuestos basados en peróxido de hidrógeno, persulfatos, peroximonosulfato, peroxodisulfato, ácido ε-ftalimido-perox-caproico, peróxido de benzoilo, hipoclorito de sodio, dicloroisocianurato de sodio, etc., así como mezclas de estos. El agente de blanqueo incluye perborato de sodio o percarbonato de sodio o una mezcla de estos.

El perborato de sodio puede ser perborato de sodio monohidrato o tetrahidrato. La proporción en peso del agente blanqueador en términos del peso total de la composición de limpieza es preferentemente entre el 1 y el 40 % en peso, más preferentemente entre el 2 y el 30 % en peso, y más preferentemente entre el 3 y el 20 % en peso.

Como se mencionó arriba, la composición de limpieza de la presente invención preferentemente no comprende TAED. En una modalidad preferida, la presente composición no comprende ningún activador de blanqueo.

Los siguientes ingredientes adicionales se pueden agregar en las cantidades utilizadas comúnmente:

AGENTES ANTISEDIMENTACIÓN

La composición de limpieza de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes

antisedimentación como al menos otro ingrediente.

La principal función de los agentes antisedimentación es ayudar a impedir que la tierra se sedimente en el sustrato de lavado cuando una solución de lavado proporciona una capacidad antisedimentación de la tierra insuficiente.

5 Los agentes antisedimentación pueden proporcionar su efecto al ser absorbidos de forma irreversible o reversible a las partículas de la tierra o el sustrato. De este modo, la tierra queda más dispersada en la solución de lavado o el sustrato es ocupado con agentes antisedimentación en los lugares en los que la tierra se puede sedimentar.

10 Los agentes antisedimentación que se sabe que se utilizan en composiciones de limpieza además de la CMC incluyen, entre otros, copolímero de poliéster-PEG, polímeros basados en polivinilpirrolidona, etc.

AGENTES ANTICORROSIÓN

15 La composición de limpieza de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes anticorrosión como otro ingrediente.

La principal función de los agentes anticorrosión es minimizar la cantidad de daño material causado al vidrio y el metal durante el lavado de vajilla automático.

20 La corrosión del vidrio se produce porque los iones metálicos se disuelven de la superficie de vidrio. Esto se produce con mayor intensidad cuando se utiliza agua de grifo blanda para la limpieza. En este caso, los mejoradores y los agentes formadores de complejos solo pueden unirse a una cantidad limitada de iones de dureza del agua de grifo y después extraen metales (alcalinotérreos) de esa superficie de vidrio. También influyen en la corrosión del vidrio la temperatura de lavado, la calidad de los objetos de vidrio y la duración del programa de limpieza.

25 La corrosión del vidrio se vuelve visible en las líneas blancas o nubes blancas en la superficie del vidrio. El daño de la corrosión de vidrio se puede reparar mediante el reemplazo del ión metálico extraído, sin embargo, preferentemente los objetos de vidrio se pueden proteger contra la corrosión del vidrio.

30 La corrosión del metal se produce en muchos casos cuando hay óxido, sulfuro y/o cloruros en el líquido de lavado, que normalmente es una mezcla de agua de grifo, tierra y una composición de limpieza. Los aniones reaccionan con la superficie de metal o aleación de metal de los artículos que están presentes en la máquina lavavajillas. En el caso de la plata, las sales de plata que se forman dan una decoloración de la superficie del metal plata que se vuelve visible después de uno o más ciclos de limpieza en una máquina lavavajillas automática.

35 La aparición de la corrosión del metal se puede ralentizar o inhibir mediante el uso de ingredientes detergentes que le proporcionen al metal una película protectora o ingredientes que forman compuestos con el óxido, sulfuro y/o cloruros para impedir que reaccionen con la superficie del metal.

40 La película protectora se puede formar porque el ingrediente inhibidor se puede volver insoluble en la superficie de metal o aleación de metal, o debido a la absorción a la superficie mediante la ayuda de pares de electrones libres de átomos donantes (como N, S, O, P). Los metales pueden ser plata, cobre, acero inoxidable, hierro, etc.

45 Los tipos de agentes anticorrosión que se suelen utilizar en las composiciones de limpieza o que se describen en la bibliografía incluyen, entre otros, compuestos basados en triazol (como toliltriazol y 1,2,3-benzotriazol), polímeros con una afinidad para unirse a las superficies de vidrio, oxidantes fuertes (como permanganato), cistina (como protector de plata), silicatos, sales de metales orgánicas o inorgánicas, o sales de metales de biopolímeros. El metal de estas sales de metales se puede seleccionar del grupo de aluminio, estroncio, bario, titanio, zirconio, manganeso, lantano, bismuto, zinc, en los que los últimos dos se aplican más comúnmente para impedir la corrosión del vidrio. Otros compuestos que se pueden agregar son, p. ej., compuestos de manganeso tal como se describen, p. ej., en WO2005/095570.

AGENTES PROTECTORES DE LA PLATA

55 La composición de limpieza de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes protectores de la plata como otro ingrediente.

60 En la bibliografía de la patente se han descrito diversos agentes de protección de la plata que reducen la corrosión de la plata. La patente británica GB 1131738 desvela agentes para lavavajillas que utilizan benzotriazoles como un inhibidor de la corrosión para la plata. Los benzotriazoles en el contexto de la protección de la corrosión de la plata también se desvelan en la patente estadounidense 2.549.539 y las patentes europeas EP 135 226 y EP 135 227.

65 Otro grupo de compuestos utilizados como agentes de protección de la corrosión de la plata comprenden sales de manganeso o compuestos de complejo de manganeso. La patente alemana número DE 4315397 desvela

compuestos redox orgánicos y anorgánicos que contienen compuestos de manganeso(II), p. ej., manganeso(II)sulfato, manganeso(II)acetoacetato y manganeso(II)acetilacetato. Estos compuestos de manganeso de baja valencia preferentemente se deben recubrir antes de su uso en las composiciones de limpieza que contienen agentes blanqueadores para evitar su oxidación o descomposición durante el almacenamiento. EP 530 870 A1 desvela complejos de manganeso dinucleares en composiciones para máquinas lavavajillas, en las que el manganeso se encuentra en el estado de oxidación III o IV. EP 697 035 A1 describe composiciones para lavavajillas automático que comprenden al menos sales de metales y/o complejos de metales al menos parcialmente solubles en agua que comprenden sales o complejos de manganeso.

Ejemplos de otros inhibidores de la corrosión o auxiliares antioscurecimiento son el aceite de parafina, normalmente un hidrocarburo alifático mayoritariamente ramificado que tiene una cantidad de átomos de carbono en el intervalo de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 50; el aceite de parafina preferido se selecciona de especies C 25-45 mayoritariamente ramificadas con una proporción de hidrocarburos cíclicos a no cíclicos de aproximadamente 32:68. Un aceite de parafina que cumple con estas características es comercializado por Wintershall, Salzbergen, Alemania, con la marca comercial WINOG 70. Cuando están presentes, dichos materiales protectores preferentemente están incorporados en niveles bajos, p. ej., entre aproximadamente el 0,01 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso de la composición para lavavajillas automático.

Otros compuestos inhibidores de la corrosión incluyen benzotriazol, toliltriazol y compuestos similares; mercaptanos o tioles que incluyen tionaftol y tioantranol; y sales de ácido graso de aluminio finamente divididas, tales como triestearato de aluminio. El formulador reconocerá que dichos materiales generalmente se utilizarán con prudencia y en cantidades limitadas para evitar cualquier tendencia a producir manchas o películas en los objetos de vidrio o a afectar la acción de blanqueo de las composiciones. Por este motivo, preferentemente se evitan los agentes antioscurecimiento de mercaptano que son reactivos a los blanqueadores de forma bastante fuerte y ácidos carboxílicos grasos comunes que se precipitan con el calcio en particular.

TINTAS

La composición de la presente invención puede comprender opcionalmente una o más tintas como al menos otro ingrediente. La tinta se utiliza para dar color a la composición de limpieza, partes de la composición o manchas en la composición. Esto podría hacer que el producto resulte más atractivo para el consumidor.

Las tintas que se pueden utilizar en las composiciones de limpieza incluyen, entre otras, Nylosan amarillo N-7GL, Sanolin brillante flavine 8GZ, Sanolin amarillo BG, Vitasyn quinolina amarilla 70, Vitasyn tartrazina X90, Puricolor amarillo AYE23, Basacid amarillo 232, Vibracolor amarillo AYE17, Simacid Eosine Y, Puricolor rojo ARE27, Puricolor rojo ARE14, Vibracolor rojo ARE18, Vibracolor rojo ARE52, Vibracolor rojo SRE3, Basacid rojo 316, Ponceau SX, Iragon azul DBL86, Sanolin azul EHRL, Sanolin azul turquesa FBL, Basacid azul 750, Iragon azul ABL80, Vitasyn azul AE90, Basacid azul755, Vitasyn patentblue V 8501, Vibracolor verde AGR25. Estas tintas están disponibles en las empresas Clariant o BASF.

PERFUMES

La composición de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más perfumes como al menos otro ingrediente. El perfume se agrega a la composición de limpieza para mejorar las propiedades sensoriales del producto o de la carga de la máquina después de la limpieza.

El perfume se puede agregar a la composición de limpieza como un líquido, pasta o como un cogranulado con un material portador para el perfume. Para mejorar la estabilidad del perfume, este se puede utilizar de forma encapsulada o como un complejo como por ejemplo un complejo de perfume-ciclodextrina.

Además, se pueden aplicar perfumes que tienen un efecto desodorante. Dichos perfumes o materias primas encapsulan los malos olores mediante la unión a sus grupos azufre.

VARIOS

La composición además puede comprender otros ingredientes que permitan un rendimiento deseado como lo saben los expertos en la técnica, sin limitar la invención.

En una modalidad particularmente preferida de la invención, una composición de limpieza comprende partículas granuladas que comprenden un núcleo y un recubrimiento, en la que el núcleo comprende al menos un catalizador de blanqueo que contiene metales y al menos una enzima y el recubrimiento comprende al menos un compuesto de recubrimiento soluble en agua, en la que dentro del núcleo el catalizador de blanqueo que contiene metales se encuentra o bien mezclado estrechamente con las enzimas o un núcleo interno o capa que comprende el catalizador de blanqueo que contiene metales está recubierto con las enzimas, en la que al menos el 2 % en peso de los ingredientes del núcleo está representado por el catalizador de blanqueo que contiene metales y las enzimas, dicha

5 partícula granulada comprende más CMC (opcionalmente como parte del recubrimiento), en la que la composición de limpieza comprende además el 1 - 40 % en peso de percarbonato de sodio o perborato de sodio, el 0,1 - 10 % en peso de tensioactivo no iónico de baja formación de espuma, el 0,1 - 80 % en peso de mejorador y opcionalmente el 0,1 - 20 % en peso de polímero (% en peso basándose en la composición de limpieza completa), pero no contiene activador de blanqueo.

En una modalidad preferida de la invención, la composición de limpieza es una composición para lavavajillas, preferentemente una composición para lavavajillas automático.

10 En otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para limpiar vajilla, cristalería, utensilios de cocina, cuchillería y/o cubertería en un lavavajillas automático, y dicho procedimiento comprende tratar la vajilla sucia en un lavavajillas automático con una composición de limpieza de acuerdo con la presente invención o una solución que comprende dicha composición de limpieza.

15 En otro aspecto de la invención, dichas partículas granulares se utilizan en una composición de limpieza, preferentemente dicha composición de limpieza se utiliza para el lavado de vajilla.

Ejemplos

20 Para comparar el resto del material sólido en el agua residual o el sistema de filtro de las máquinas lavavajillas modernas, las composiciones de limpieza utilizadas comúnmente (que todavía no comprenden catalizador de blanqueo de metales, CMC y TAED) se complementan con un catalizador de blanqueo y CMC como se muestra abajo, o con una partícula granulada de acuerdo con la solicitud de patente europea copendiente con el número de solicitud 14 176 133.8.

25 La formulación de limpieza básica utilizada en estas pruebas representa las composiciones de limpieza modernas estándar sin catalizador de blanqueo, CMC y activador de blanqueo, complementado por los otros ingredientes que se muestran abajo en las tablas. Por lo tanto, los ingredientes catalizador de blanqueo o granulado de catalizador de blanqueo de enzimas y CMC se complementan por el agregado de una composición de limpieza estándar que produce 19 g en total.

30 La composición de limpieza básica (en las tablas abajo "ADD básica") comprendía los siguientes ingredientes: tripolifosfato de sodio, carbonato de sodio, disilicato, percarbonato de sodio, ácido acrílico/copolímero sulfonado, polímero basado en acrílico, fosfonato, carboxi metil inulina, poliglicoléter de alcohol graso modificado, granulado de amilasa, granulado de proteasa, sal de zinc, benzotriazol, tinta, polietilenglicol y perfume.

35 Las composiciones de limpieza se utilizaron en un lavavajillas automático (Miele G 1222 SC (GSL)) a una temperatura de limpieza de 65 °C utilizando agua con una dureza de 21 °dH. Cada dosificación utilizada como composición de limpieza fue de 19 g por lavado con una tierra de lastre de 25 g. El material sólido en el agua residual se consideró mediante inspección visual del filtro fino de la máquina lavavajillas después de la cantidad de ciclos de lavado definida abajo.

Composición de la tierra de lastre:

45	Kétchup de tomate	100,0 g
	Mostaza	100,0 g
	Salsa	100,0 g
	Almidón de papa	20,0 g
	Ácido benzoico	4,0 g
50	Leche	200,0 g
	Agua potable	818,0 g
	Yema de huevo	240,0 g
	Margarina	400,0 g

Ejemplo 1

55 Las cantidades en las tablas se proporcionan en %, en caso de que no se definan de otro modo

100 repeticiones (ciclos de lavado) en GSL1222			
Composición	A	B	C
ADD básica	100	96,3	100
MnTACN	0	0	6,6 mg
TAED (100 % act.)	0	3,4	0
CMC	0	0,3	0
TOTAL	100	100	100

ES 2 661 440 T3

Residuos en el filtro	Sí	No	Sí	No	Sí	No
30 repeticiones (ciclos de lavado) en GSL1222						
Composición	D	E	F	G	H	I
ADD básica	100	99,9	99,7	99,1	100	100
MnTACN	4 mg	4 mg	4 mg	4 mg	0	0
CMC	0	0,1	0,3	0,9	0	0,3
TAED (100 % act.)	0	0	0	0	3,2	3,2
TOTAL	100	100	100	100	103,2	103,5
Residuos en el filtro	Sí	No	No	No	Sí	No

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de limpieza que comprende un catalizador de blanqueo que contiene metales y carboximetilcelulosa (CMC), en donde la composición de limpieza comprende además del catalizador de blanqueo y la CMC el 0,1 - 90 % en peso de mejorador, el 0,1 - 10 % en peso de tensioactivo no iónico, preferentemente tensioactivo no iónico de baja formación de espuma, el 1 - 40 % en peso de percarbonato de sodio y/o perborato de sodio y el 0,1 - 20 % en peso de polímero basándose en la composición de limpieza completa.
- 10 2. La composición de limpieza de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición no comprende ningún activador de blanqueo.
3. La composición de limpieza de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además al menos un tipo adicional de tensioactivo, preferentemente un tensioactivo aniónico, y al menos una enzima.
- 15 4. La composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un catalizador de blanqueo que contiene metales se selecciona de catalizadores de blanqueo que contienen cobalto (Co) o manganeso (Mn), preferentemente MnTACN.
- 20 5. La composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador de blanqueo está presente en una cantidad de al menos el 0,002 % en peso, preferentemente, al menos el 0,004 % en peso, más preferentemente, entre el 0,008 y el 0,23 % en peso, más preferentemente, entre el 0,012 y el 0,15 % en peso, incluso más preferentemente entre el 0,016 y el 0,12 % en peso, más preferentemente entre el 0,016 y el 0,08 % en peso de la composición de limpieza.
- 25 6. La composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la carboximetilcelulosa está presente en una cantidad de al menos el 0,02 % (p/p), preferentemente de al menos el 0,05% de la composición de limpieza, preferentemente en un intervalo de entre el 0,05 y el 5 %, más preferentemente en el intervalo de entre el 0,1 y el 4 %, incluso más preferentemente entre el 0,15 y el 3 % (p/p) de la composición de limpieza.
- 30 7. La composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la CMC tiene un grado de sustitución (ds) promedio de al menos 0,1, preferentemente entre 0,1 y 2,5, preferentemente entre 0,2 y 2,0, preferentemente entre 0,3 y 1,5 y, más preferentemente, entre 0,4 y 1,0.
- 35 8. La composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el catalizador de blanqueo y la CMC en forma de un cogranulado.
9. La composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el catalizador de blanqueo y al menos la(s) enzima(s) en forma de un cogranulado.
- 40 10. La composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en la que la al menos una enzima se selecciona de un grupo que consiste en amilasas, lipasas, glucooxidasas, pectinasas, proteasas, celulasas, mananasa, peroxidasa, oxidasa, xilanasas, pululanasa, glucanasa, cutinasa, hemicelulasas, glucoamilasas, fosfolipasas, esterases, queratanasas, reductasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, tanasas, pentosanasas, malanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa o mezclas de estas, incluso más preferentemente, la enzima se selecciona de un grupo que consiste en proteasas, lipasas, celulasas o amilasas o mezclas de estas, la al menos una enzima más preferida es una proteasa.
- 45 11. La composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de limpieza es una composición para el lavado de vajilla, preferentemente una composición para lavavajillas automático.
- 50 12. Un procedimiento para limpiar vajilla en un lavavajillas automático, comprendiendo dicho procedimiento tratar la vajilla sucia en un lavavajillas automático con una composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores o una solución que comprende dicha composición.
- 55 13. El uso de una composición de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para el lavado de vajilla.