

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 950**

51 Int. Cl.:

C11D 3/08	(2006.01)
C11D 3/33	(2006.01)
C11D 7/32	(2006.01)
C11D 11/00	(2006.01)
C11D 17/04	(2006.01)
C11D 17/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2013 PCT/GB2013/052096**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2014 WO14027181**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2013 E 13750100 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2885391**

54 Título: **Composición de detergente para lavavajillas automático**

30 Prioridad:

15.08.2012 GB 201214558

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

17.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAMPBELL, STUART;
HAHN, KARLHEINZ;
KIRCHHOFFER, LAURENT;
KRUBASIK, LUCIA;
PREUSCHEN, JUDITH y
VAN LOYEN, DIETMAR**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 663 950 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de detergente para lavavajillas automático

5 El uso de fosfatos en composiciones de detergentes ha sido prohibido por una cantidad de autoridades por motivos medioambientales. Los Estados Unidos, por ejemplo, ha tenido vigente una legislación para evitar el uso de fosfatos durante un par de años. La Unión Europea les seguirá en 2017.

Esto se ha convertido en un reto para los fabricantes de composiciones de detergentes ya que el fosfato es un adyuvante de detergencia muy eficaz y está disponible a un muy bajo coste.

10 La búsqueda de adyuvantes de detergencia libres de fosfato eficaces ha producido una cantidad de compuestos de reemplazo. Estos han demostrado en gran medida ser eficaces en condiciones de agua blanda pero encontrar un adyuvante de detergencia que no tenga fosfato y tenga la capacidad de parecerse al rendimiento del fosfato en agua dura ha resultado ser muy problemático.

15 Los más eficaces de estos formadores sin fosfato son los adyuvantes de detergencia derivados de aminoácidos. Estos incluyen ácido glutámico N,N-ácido diacético (GLDA) y ácido metilglicinediacético (MGDA). Estos compuestos son, probablemente, los únicos adyuvantes de detergencia libres de f. disponibles actualmente con un rendimiento equivalente al fosfato en entornos de agua dura.

Además de su rendimiento superior como adyuvante de detergencia, una diferencia principal entre el MGDA y otros compuestos alternativos sin fosfato es su perfil ecológico y toxicológico superior. El MGDA es fácilmente biodegradable según varios ensayos estándar de la OECD. A diferencia de otros productos, el MGDA se degrada en las condiciones estándar definidas por la OECD y requeridas por muchas normativas locales.

20 Estas propiedades hacen que el MGDA sea actualmente el adyuvante de detergencia preferido para áreas de agua dura en particular para composiciones de detergente para lavavajillas automático (lavavajillas automático).

25 Sin embargo, el uso de MGDA también tiene sus problemas. Estos incluyen ser extremadamente higroscópico, hacer que el procesamiento y almacenamiento sean complicados, causar problemas de corrosión aumentados a la vajilla y cubertería en comparación con los fosfatos y problemas de estabilidad debido a la incompatibilidad con otros ingredientes, por ejemplo, el sistema de blanqueo.

Es el objeto de la presente invención obviar al menos una parte de los problemas anteriores.

30 En un primer caso se proporciona una composición de detergente para lavavajillas automático que comprende al menos un gránulo, comprendiendo el al menos un gránulo ácido metilglicinediacético o una sal del mismo (MGDA) y un silicato y en el que la composición es una composición de detergente mono dosis alojada dentro de una cápsula de PVOH rígida con uno o más compartimentos.

En una realización adicional, el al menos un gránulo comprende al menos un 50 % en peso de MGDA. En una realización adicional, el silicato comprende al menos un 0,5% en peso del gránulo, preferentemente al menos un 1,0% en peso y más preferentemente al menos un 1,5% en peso.

En una realización adicional, el gránulo contiene ingredientes opcionales adicionales.

35 En una realización adicional, la cápsula de PVOH rígida comprende una estructura moldeada por inyección.

En una realización adicional, el al menos un gránulo comprende:

- MGDA 50-90 % en peso;
- Silicato 1-30 % en peso; e
- ingredientes opcionales tales como agua 0-15 % en peso.

40 En una realización adicional, el al menos un gránulo tiene un diámetro de 0,01 a 5 mm.

En una realización adicional, la composición comprende una pluralidad de gránulos.

En una segunda realización de la presente invención se proporciona el uso de las composiciones de detergente según la primera realización de la invención en un lavavajillas automático de detergente.

45 Los agentes sólidos en las composiciones de detergente se usan preferentemente en forma de gránulos. Esto proporciona seguridad y facilidad de manipulación.

El MGDA se procesa normalmente en una forma granular útil para su incorporación en composiciones de lavavajillas automático. Este procedimiento no es sencillo debido a la naturaleza higroscópica inherente del MGDA.

Mientras que se busca mejorar es procedimiento y desarrollar gránulos más estables, los solicitantes han encontrado de forma sorprendente un nuevo gránulo que es capaz de superar muchos de las limitaciones del MGDA en

composiciones de detergente.

Los solicitantes han encontrado que las composiciones de detergente que comprenden co-gránulos de MGDA y silicatos proporcionan beneficios sustanciales sobre los gránulos de MGDA solos.

5 Los gránulos de la presente invención están disponibles a partir de PQ Corporation. Los gránulos se preparan mediante cogranulación del MGDA con silicato.

En particular, los gránulos de la presente invención proporcionan una estabilidad mejorada cuando se almacenan con compuestos de blanqueo.

10 Adicionalmente, las composiciones de detergente para lavavajillas automático que comprenden los gránulos de la presente invención tenían un perfil de protección frente a la corrosión de aluminio mejorado sobre los gránulos estándar en la técnica.

Los gránulos proporcionan un efecto sinérgico ya que el efecto que limita la corrosión de los gránulos es más que el efecto de la combinación de gránulos de MGDA y la cantidad equivalentes de disilicatos. Los disilicatos son conocidos por tener propiedades reductoras de la corrosión en composiciones de detergente doméstico para lavavajillas.

15 Los gránulos de la presente invención comprenden preferentemente al menos un 50% en peso MGDA, más preferentemente al menos un 65 % en peso de MGDA y más preferentemente al menos un 70 % en peso de MGDA.

El MGDA puede adquirirse en distintos grados de pureza y con distintos aditivos estabilizantes. Para los fines de la presente invención el porcentaje en peso de las figuras indicado para el MGDA se refiere a la cantidad del compuesto activo.

20 Los gránulos de la presente invención pueden tener al menos un 80 % en peso de MGDA. De forma alternativa, al menos un 90 % en eso.

Los gránulos de la presente invención comprenden silicato. Con los fines de la presente invención silicato significa cualquier mezcla de silicatos o disilicatos y especies relacionadas.

25 Preferentemente, los gránulos contienen al menos un 0,5 % en peso de silicato, más preferentemente al menos un 1,0 % en peso y más preferentemente al menos un 1,5 % en peso de silicatos.

Los gránulos de la presente invención pueden tener al menos un 5 % en peso de silicatos. De forma alternativa, al menos un 10 % en peso de silicatos.

Los gránulos también pueden contener otros ingredientes opcionales. Los gránulos pueden contener entre un 0 y 15 % en peso de ingredientes adicionales.

30 Ejemplos no limitantes de ingredientes opcionales pueden ser aglutinantes, colorantes, recubrimientos, lubricantes, agua, etc.

Los gránulos pueden comprender agua, esta puede ser al menos el 10 % en peso, de forma alternativa, al menos el 20 % en peso, de forma alternativa al menos un 30 % en peso.

35 Los gránulos de la presente invención tienen un diámetro promedio de entre 0,01 mm a 5 mm, preferentemente entre 0,05 mm a 3 mm y más preferentemente de 0,1 mm a 2 mm.

Los gránulos de la presente invención pueden combinarse con otros reactivos para formar una composición de detergente para lavavajillas automático adecuada. La composición de detergente será una composición mono dosis contenida en una cápsula de alcohol de polivinilo (PVOH) para una dosificación sencilla.

Preferentemente la cápsula de PVOH rígida tomará la forma de una cápsula moldeada por inyección.

40 Para los fines de la presente invención "rígido" significa que se sostiene por sí sola, de modo que las cápsulas vacías/no rellenas pueden ser capaces de mantener su propia forma/figura.

El experto en la técnica conocerá los tipos de ingredientes necesarios para formar una composición efectiva de detergente para lavavajillas automático.

45 La composición de detergente para lavavajillas automático puede tener cualquier forma conocida en la técnica. Las posibles formas incluyen pastillas, polvos, geles, pasta y líquidos. Las composiciones de detergente también pueden comprender una mezcla de dos o más formas. Por ejemplo, la composición puede comprender un componente de gel y un componente de polvo libre. Las partículas de la presente invención pueden estar contenidas dentro de la parte de gel o la parte de polvo de la composición de detergente, o estar contenidas en ambas partes.

Las composiciones de detergente deben alojarse en cápsulas rígidas de PVOH. Estas cápsulas de PVOH rígidas

pueden tener un único compartimento o pueden ser multi-compartimento.

Las cápsulas multi-compartimento pueden tener distintas partes de la composición en cada compartimento, o la misma composición en cada compartimento. Las distintas regiones/o compartimentos pueden contener cualquier proporción de la cantidad total de los ingredientes según se desee.

- 5 Las cápsulas de PVOH pueden rellenarse con pastillas, polvos, geles, pastas o líquidos o combinaciones de estos.

Las composiciones de detergente doméstico pueden comprender cualquier ingrediente conocido en la técnica. Estas pueden comprender un adyuvante de detergencia secundario (o co-adyuvante de detergencia). Estas pueden ser un adyuvante de detergencia que contiene fósforo o un adyuvante de detergencia sin fósforo según se desee.

En muchos países los adyuvantes de detergencia de fosfato están prohibidos.

- 10 Si también se van a usar adyuvantes de detergencia de fósforo es preferente que se usen los mono-fosfatos, difosfatos, tri-fosfatos o polifosfatos oligoméricos. Son preferentes las sales de metal alcalino de estos compuestos, en particular, las sales de sodio. Un adyuvante de detergencia especialmente preferente es el tripolifosfato de sodio (STPP). Cantidades convencionales de los adyuvantes de detergencia que contienen fósforo pueden usarse típicamente en el intervalo del 15 % en peso al 70 % en peso, tal como del 20 % en peso al 60 % en peso o del 25 % en peso al 50 % en peso.

- 15 Si se incluye un adyuvante de detergencia sin fósforo adicional se escoge preferentemente a partir de compuestos a base de succinato. El término "compuesto a base de succinato" y "compuesto a base de ácido succínico" se usan indistintamente en el presente documento. Pueden usarse cantidades convencionales de los compuestos a base de succinato, típicamente en el intervalo de 05 % en peso al 80 % en peso, tal como del 15 % en peso al 70% en peso o del 20 % en peso al 60 % en peso. Los compuestos pueden usarse individualmente o como una mezcla.

- 20 Otros adyuvantes de detergencia se describen en el documento US 6, 426, 229. Adyuvantes de detergencia adecuados en particular incluyen; por ejemplo, ácido aspártico-ácido N-monoacético (ASMA), ácido aspártico-ácido N,N-diacético (ASDA), ácido aspártico-ácido N-monopropionico (ASMP), ácido iminodisuccinico (IDA), ácido N-(2-sulfometil) aspártico (SMAS), ácido N- (2-sulfoetil) aspártico (SEAS), ácido N-(2-sulfometil) glutámico (SMGL), ácido N-(2-sulfoetil) glutámico (SEGL), ácido N- metiliminodiacético (MIDA), ácido α - alanina-N,N-diacético (α -ALDA), ácido β - alanina-N,N-diacético (β -ALDA), ácido serina-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserina-N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanina-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico-ácido N,N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico-ácido N,N-diacético (SLDA), ácido taurina-N, N-diacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y sales de metales alcalinos o sales de amonio de los mismos.

- 25 Ejemplos preferentes incluyen iminodisuccinato tetrasódico. El ácido iminodisuccinico (IDA) y el ácido (hidroxi)iminodisuccinico (HIDS) y sales de metales alcalinos o sales de amonio de los mismos son sales de adyuvante de detergencia de succinato especialmente preferentes.

- 30 El co-adyuvante de detergencia sin fósforo también puede o de forma alternativa comprender moléculas orgánicas no poliméricas con grupo(s) carboxílico(s). Los compuestos generadores que son moléculas orgánicas que contienen grupos carboxílicos incluyen ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido láctico y sales de los mismos. En particular, las sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas de estos compuestos orgánicos pueden usarse, y especialmente las sales de sodio. Un adyuvante de detergencia sin fósforo especialmente preferente es el citrato de sodio. Tales policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de, ácido malónico, ácido (etilenodioxo)diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Tales policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, citrato soluble en agua. De forma correspondiente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, ácido cítrico.

- 35 Adyuvantes de detergencia secundarios preferentes incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcial o totalmente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales, fosfatos y fosfonatos y mezclas de tales sustancias. Sales preferentes de los compuestos anteriormente mencionados son las sales de amonio y/o de metal alcalino, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y sales particularmente preferentes son las sales de sodio. Son preferentes los adyuvantes de detergencia secundarios que sean orgánicos. Un ácido policarboxílico polimérico es el homopolímero del ácido acrílico. Otros adyuvantes de detergencia secundarios se desvelan en el documento WO 95/01416, al contenido de los cuales se hace referencia expresa en el presente documento.

- 40 Preferentemente, la cantidad total del adyuvante de detergencia presente en la composición es de al menos el 20 % en peso y lo más preferentemente al menos el 25 % en peso, preferentemente en una cantidad de hasta el 70 % en peso, preferentemente hasta 60 % en peso, más preferentemente hasta el 45 % en peso. La cantidad real usada en las composiciones dependerá de la naturaleza del adyuvante de detergencia usado. Si se desea se puede usar una combinación de adyuvantes de detergencia que contienen fósforo y sin fósforo.

- 45 Preferentemente, la cantidad total del co-adyuvante de detergencia presente se encuentra en una cantidad de hasta el 10 % en peso, preferentemente al menos el 5 % en peso. La cantidad real usada en las composiciones dependerá

de la naturaleza del adyuvante de detergencia usado.

Las composiciones de detergente pueden incluir tensioactivos. El tensioactivo también puede incorporarse en el cuerpo conformado o composición de detergencia y puede usarse cualquiera de los agentes activos de superficie no iónicos, aniónicos, catiónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o mezclas adecuadas de los mismos. Muchos de tales tensioactivos adecuados se describen en Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk Othme, 3ª Ed., Vol. 22, pág. 360-379, "Surfactants and Detergent Systems. En general, son preferentes los tensioactivos estables al blanqueo según la presente invención.

Los tensioactivos no iónicos son especialmente preferentes según la presente invención, especialmente para composiciones de lavavajillas automáticos. Para aplicaciones de lavandería y limpieza (excluyendo lavavajillas automático) otros tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos se incluyen preferentemente y tipos adecuados son bien conocidos en la técnica.

Una clase preferente de tensioactivos no iónicos son los tensioactivos no iónicos etoxilados preparados por la reacción de alcohol monohidroxi con de 6 a 20 átomos de carbono. Preferentemente, los tensioactivos tiene al menos 12 moles, particularmente preferente al menos 16 moles y aún más preferentemente al menos 20 moles, tal como al menos 25 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Tensioactivos no iónicos particularmente preferentes son los no iónicos a partir de una cadena lineal de alcohol graso con 16-20 átomos de carbono y al menos 12 moles, particularmente preferente al menos 16 y aún más preferente al menos 20 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol.

De acuerdo con una realización de la invención, los tensioactivos no iónicos pueden comprender adicionalmente unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente estas unidades de PO constituyen hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso y aún más preferentemente hasta el 15 % en peso del peso total molecular del tensioactivo no iónico.

Pueden usarse tensioactivos que son alcoholes monohidroxi etoxilados que adicionalmente comprenden unidades de copolímero en bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol de tales tensioactivos constituye más del 30 % en peso, preferentemente más del 50 % en peso, más preferentemente más del 70 % en peso del peso total molecular del tensioactivo no iónico.

Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados incluye copolímero en bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno y copolímeros en bloque de polioxietileno y polioxipropileno iniciado con trimetilolpropano.

Otra clase preferente de tensioactivo no iónico puede describirse por la siguiente fórmula:



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

Otro grupo de tensioactivos no iónicos preferentes son los no iónicos polioxialquilados con extremo encapsulado de fórmula:



en la que R¹ y R² representa una cadena lineal o ramificada, saturada o insaturada, grupos de hidrocarburos alifáticos o aromáticos con 1-30 átomos de carbono, R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x es un valor entre 1 y 30 y, k y j son valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor de x es >2 cada R³ en la fórmula anterior puede ser distinto. R¹ y R² son preferentemente grupos de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6-22 átomos de carbono, en la que el grupo con 8 a 18 átomos de carbono son particularmente preferentes. Para el grupo R³ H, es particularmente preferente metilo o etilo. Valores particularmente preferentes para x están comprendidos entre 1 y 20, preferentemente entre 6 y 15.

Como se ha descrito anteriormente, en caso de que x>2, cada R³ en la fórmula puede ser distinto. Por ejemplo, cuando x=3, el grupo R³ podría escogerse para construir unidades de óxido de etileno (R³=H) óxido de propileno (R³= metilo) que pueden usarse en cada orden única por ejemplo (PO)(EO)(EO), (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). El valor 3 para x es solo un ejemplo y pueden escogerse valores superiores mediante las cuales surgiría una mayor cantidad de variaciones de unidades (EO) o (PO).

Alcoholes polioxilquilatados con extremo encapsulado particularmente preferentes de la fórmula anteriores son los que $k=1$ y $j=1$ originan moléculas de la fórmula simplificada:



5 El uso de mezclas de tensioactivos no iónicos distintos es adecuado en el contexto de la presente invención para casos de mezclas de alcoholes alcoxilatados y grupo hidroxilo que contiene alcoholes alcoxilatados.

Otros tensioactivos adecuados se desvelan en el documento WO 95/01416, al contenido de los cuales se hace referencia expresa en el presente documento.

10 Preferentemente, los tensioactivos no iónicos están presentes en la composición de detergente en un cantidad de 0,1 % en peso al 20 % en peso, más preferentemente del 1 % en peso al 15 % en peso, tal como del 2 % al 10 % en peso basándose en el peso total de la composición de detergente.

15 Las composiciones de detergente también pueden incluir enzimas. Es preferente que la enzima se seleccione a partir de proteasas, lipasas, amilasas, celulasas y peroxidasas, con proteasas y amilasas, siendo las proteasas las más preferentes. Lo más preferentes es que las enzimas de proteasa y/o amilasa se incluyan en las composiciones según la invención ya que tales enzimas son especialmente eficaces, por ejemplo, en composiciones de detergente para lavavajillas. Cualquier especie adecuada de estas enzimas puede usarse según se desee. Puede usarse más de una especie.

20 Las composiciones de detergente también pueden comprender aditivos de blanqueo o catalizadores de activación del blanqueo. La composición puede comprender preferentemente uno o más activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo dependiendo de la naturaleza del compuesto blanqueante. Cualquier activador del blanqueo adecuado puede incluirse, por ejemplo, TAED si se desea para la activación del material de blanqueo. Cualquier catalizador de blanqueo puede usarse, por ejemplo, oxalato de manganeso, acetato de manganeso o complejos de manganeso dinucleares tales como los descritos en el documento EP-A-1.741.774. Los perácidos orgánicos tales como ácido perbenzoico y ácidos peroxycarboxílicos, por ejemplo, PAP, no requieren el uso de un activador del blanqueo o catalizador ya que estos blanqueos están activos a temperaturas relativamente bajas tales como aproximadamente 30 °C y esto contribuye a que tales materiales de blanqueo sean especialmente preferentes según la presente invención.

Puede incluirse agua en la composición de detergente.

30 Las composiciones de detergente también pueden comprender una fuente de acidez o una fuente de alcalinidad, para obtener el pH deseado, en la disolución, especialmente si la composición va a usarse en una aplicación de lavavajillas automático. Silicatos preferentes son silicatos de sodio tales como disilicato de sodio, metasilicato de sodio y filosilicatos cristalinos. Una fuente de acidez puede ser de forma adecuada cualquier compuesto ácido adecuado, por ejemplo, un ácido policarboxílico tal como ácido cítrico. Por ejemplo, una fuente de alcalinidad puede ser un carbonato o bicarbonato (tal como el metal alcalino o sales de metal alcalinotérreos). Una fuente de alcalinidad puede ser de forma adecuada cualquier compuesto básico adecuado, por ejemplo, cualquier sal de una base fuerte y un ácido débil. Cuando se desea una composición alcalina, los silicatos se encuentran entre las fuentes adecuadas de alcalinidad.

40 Las composiciones de detergente pueden incluir uno o más agentes anticorrosivos, especialmente cuando las composiciones de detergentes son para su uso en operaciones de lavavajillas automático. Estos agentes anticorrosivos pueden proporcionar beneficios frente a la corrosión de vidrio y/o metal y el término abarca agentes que están destinados a evitar o reducir el deslustrado de metales no féreos, en particular de plata y sobre.

45 Se sabe cómo incluir una fuente de iones multivalentes en las composiciones de detergente y, en particular, en composiciones de lavavajillas automáticos, para beneficios anticorrosivos. Por ejemplo, iones multivalentes y especialmente iones de zinc, bismuto y/o manganeso han sido incluidos por su capacidad de inhibir tal corrosión. Sustancias orgánicas y/o inorgánicas con actividad redox que son conocidas como adecuadas para su uso como inhibidores de la corrosión de plata/cobre se citan en los documentos WO 94/26860 y WO 94/26859. Sustancias con actividad redox adecuadas son, por ejemplo, sales de metal y/o complejos de metal escogidos a partir de un grupo que consiste en zinc, bismuto, manganeso, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, cobalto y sales de cerio y/o complejos, estando los metales en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. Sales de metal y/o complejos de metal particularmente adecuados se escogen a partir de un grupo que consiste en $MnSO_4$, citrato de Mn (II), estearato de Mn (II), acetilacetato de Mn (II), [1-hidroxietano-1, 1-difosfonato] de Mn (II), V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, acetato de zinc, sulfato de zinc y $Ce(NO_3)_3$. Puede utilizarse cualquier fuente adecuada de iones multivalentes, seleccionándose preferentemente la fuente a partir de sulfatos, carbonatos, acetatos, gluconatos y compuestos metal-proteína. Las sales de zinc son inhibidores de corrosión especialmente preferentes.

55 Agentes anticorrosión preferentes para plata y cobre son benzotriazol (BTA) o bis-benzotriazol y derivados sustituidos de los mismos. Otros agentes adecuados son sustancias orgánicas y/o inorgánicas con actividad redox y aceite de parafina. Los derivados de benzotriazol son aquellos compuestos en los cuales los sitios de sustitución

disponibles en el anillo aromático están parcial o totalmente sustituidos. Sustituyentes adecuados son grupos alquilo C₁₋₂₀ de cadena lineal o ramificada, así como hidroxilo, tio, fenilo o halógeno tal como flúor, cloro, bromo y yodo. Un benzotriazol sustituido preferente es tolitriazol.

- 5 Cualquier cantidad convencional de los agentes anti-corrosión puede incluirse. Sin embargo, es preferente que los mismos estén presentes en una cantidad total que va desde el 0,01 % en peso al 5 % en peso, preferentemente de 0,05 % en peso a 3 % en peso, más preferentemente del 0,1 % en peso al 2,5% en peso, tal como el 0,2 % en peso al 2 % en peso basándose en el peso total.

- 10 Los polímeros destinados a mejorar el rendimiento de limpieza de las composiciones de detergente también se pueden incluir en las mismas. Por ejemplo, pueden usarse polímeros sulfonados. Los ejemplos preferentes incluyen copolímeros de CH₂=CR¹-CR²R³-O-C₄H₃R⁴-SO₃X en los que R¹, R², R³, R⁴ son independientemente de 1 a 6 carbono, alquilo o hidrógeno, y X es hidrógeno o álcali con cualquier otra unidad de monómero adecuada que incluya acrílico, fumárico, maleico, itacónico, aconítico, mesacónico, citracónico y ácido metilenemalónico o sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, alquileo, vinilmetil éter, estireno modificados y cualquier mezcla de los mismos. Otros monómeros sulfonados adecuados para la incorporación en (co)polímeros sulfonados son ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales solubles en agua de los mismos. Polímeros sulfonados adecuados se describen también en el documento US 5.308.532 y en el documento WO 2005/090541.

- 20 Cuando un polímero sulfonado está presente, está presente preferentemente en una cantidad de hasta el 0,1 % en peso, preferentemente al menos el 0,5 % en peso, más preferentemente al menos un 1 % en peso y más preferentemente al menos un 3 % en peso, hasta 40 % en peso, preferentemente hasta 25 % en peso, más preferentemente hasta 15 % en peso y, lo más preferentemente, hasta 10 % en peso.

- 25 La composición de detergente también puede incluir uno o más agentes de control de la espuma. Agentes adecuados de control de la espuma para este fin son todos los utilizados convencionalmente en este campo, tales como, por ejemplo, siliconas y sus derivados y aceite de parafina. Los agentes de control de la espuma están presentes preferentemente en cantidades del 0,5 % en peso o menos.

- 30 Las composiciones de detergente también pueden comprender cantidades menores, convencionales, de conservantes.

Sección experimental

Gránulos - La siguiente tabla muestra los gránulos comparados. Las muestras 1 y 2 constituyen gránulos dentro de la invención reivindicada. La muestra 3 es un control, Trilon M™, adquirido de BASF.

Gránulos analizados	1	2	3
Contenido de MGDA activo	76,0 %	73,0 %	78,0 %
Contenido de silicato	5,6 %	11,0 %	0,0 %
Contenido de agua	11,5 %	11,0 %	15,0 %

Todos los gránulos analizados tenían una densidad aparente de entre 700 y 850 g/l.

- 35 Base de detergente de prueba:

Categoría	Químicos	% en peso
Blanqueo	Percarbonato, TAED, Oxalato de Mn	21,3 %
Adyuvante de detergencia	Gránulos (1-3)	41,0 %
Co-adyuvante de detergencia/ otro adyuvante	HEDP, Citrato de trisodio, Homopolímero	4,0 %
Alcali	Carbonato de sodio, Bicarbonato de sodio	23,4 %
Aglutinantes	PEG 6000, PEG 1500	4,1 %
Enzimas	Proteasa, Amilasa	2,0 %
Colorante/Perfume antiespuma, etc		0,7 %
Tensioactivo	Lutensol AT 25	3,2 %
Protector	TTA	0,3 %

Las composiciones de detergente para lavavajillas automático que comprende los 3 gránulos de detergente distintos se analizaron en cuanto a su rendimiento de limpieza y se encontró que tenían un rendimiento comparable.

Análisis de estabilidad:

5 EL MGDA es conocido por tener un efecto perjudicial en blanqueos. Los gránulos 1, 2 y 3 se analizaron mediante almacenamiento con percarbonato de sodio durante 4 semanas a 40 °C y un 75 % de humedad relativa.

Al finalizar este tiempo, la muestra 3 tenía una decoloración marrón fuerte que resultaba de la reacción química de una molécula orgánica con el percarbonato. la combinación de los gránulos 1 y 2 y percarbonato de sodio no mostró ninguna decoloración.

10 Esto demuestra que las composiciones de la presente invención ofrecen una ventaja de estabilidad clara sobre las que contienen gránulos de MGDA estándar.

Perfil de corrosión de aluminio.

EL MGDA es conocido por tener un alto efecto de corrosión sobre el aluminio. Las composiciones para lavavajillas automático que comprenden MGDA en forma de gránulos según la presente invención se encontró que reducían en gran medida este efecto corrosivo.

Composición analizada	Puntuación de corrosión de aluminio mediante inspección visual después de 10 lavados (1-5)
Detergente con gránulo 1	3
Detergente con gránulo 3 más disilicato equivalente.	2,5

15

Número de ciclos: 10
Tipo de lavavajillas: Miele 977 SC plus
Dureza del agua: < 1 °dH (intercambio de iones centralmente)
Programa: 65 °C de limpieza, 65 °C de ciclo de aclarado

Los artículos de aluminio se examinan visualmente. Las puntuaciones varían de:

20 5 = sin daños/modificaciones
 4 = daños leves, apenas visibles
 3 = daños visibles
 2 = daños graves
 1 = daños muy graves, claramente visibles

Una puntuación de 0,5 o inferior es visualmente significativa después de diez ciclos de lavado.

25 Puesto que el silicato es conocido por reducir la corrosión misma, se llevó a cabo un experimento de control adicional para permitir esto. Las composiciones de la presente invención tienen un efecto anticorrosivo más eficaz que la simple adición de la cantidad equivalente de silicatos a las composiciones generalmente. Por lo tanto, existe un efecto protector sinérgico asociado con las composiciones de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de detergente para lavavajillas automático que comprende al menos un gránulo, comprendiendo el al menos un gránulo un silicato y un ácido metilglicinediacético o una sal del mismo, en la que la composición es una composición de detergente monodosis alojada dentro de una cápsula de PVOH rígida con uno o más compartimentos.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un gránulo comprende al menos un 50 % en peso del ácido metilglicinediacético o sal del mismo.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el gránulo comprende al menos un 0,5 % en peso del silicato.
- 10 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el gránulo comprende al menos un 1,0% en peso del silicato.
5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el gránulo comprende al menos un 1,5% en peso del silicato.
- 15 6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el gránulo comprende un ingrediente adicional.
7. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cápsula de PVOH rígida es una estructura termoconformada, conformada al vacío o moldeada por inyección o una combinación de las mismas.
- 20 8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un gránulo comprende:
50 - 90 % en peso de ácido metilglicinediacético o sal del mismo;
5 - 30 % en peso de silicato; y
0 - 15 % en peso de ingredientes opcionales.
- 25 9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un gránulo tiene un diámetro de 0,01 a 5 mm.
10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende una pluralidad de gránulos.
11. El uso de una composición de detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para tratar vajilla sucia en un lavavajillas automático.
- 30 12. El uso según la reivindicación 11, en el que el uso es proporcionar una corrosión reducida del aluminio.