

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 702**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/00** (2006.01)

**C11D 3/36** (2006.01)

**C11D 3/39** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012** **E 12181801 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018** **EP 2700703**

54 Título: **Método de lavado de vajillas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.08.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LETZELTER, NATHALIE SOPHIE;**  
**HOLLINGWORTH, ALEXANDER CHARLES;**  
**SOLACHE LEON, FERNANDO;**  
**WRAY, VICTORIA y**  
**BRADLEY, NEIL**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 677 702 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

Método de lavado de vajillas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al sector de la limpieza. En particular, se refiere a un método de lavado automático de vajillas utilizando agua que contiene ortofosfato. El método proporciona un buen acabado en los artículos de plástico (ausencia de formación de películas).

10

**Antecedentes**

Los usuarios esperan que los artículos limpiados en un lavavajillas automático no solo estén limpios sino también claros (es decir, ausencia de formación de películas y manchas). La limpieza presenta un gran reto para el formulador de lavavajillas. Un desafío aún mayor parece ser el presentado por el requisito de proporcionar artículos claros en el lavado automático de vajillas.

La falta de claridad puede manifestarse como formación de películas y/o manchas en la superficie de los artículos lavados. Este problema es más importante en los artículos transparentes o translúcidos, tales como artículos de vidrio y plástico. Las causas de la formación de películas y/o de manchas no son evidentes. Normalmente es una combinación de la suciedad en los artículos, de los componentes del detergente y las especies presentes en el agua utilizada para el proceso del lavado de vajillas. La interacción compleja entre todos estos elementos no se entiende bien, pero es evidente que el problema de la claridad en los artículos transparentes en el lavado automático de vajillas sigue sin estar resuelto.

Tradicionalmente, el polifosfato se ha utilizado para ayudar con la limpieza y el brillo; sin embargo, las consideraciones ambientales han hecho que el formulador de lavavajillas se aleje del uso de polifosfato, lo que hace que el problema del brillo constituya un desafío aún mayor. El polifosfato también contribuye a la eliminación de manchas blanqueables. La eliminación de estas manchas es más difícil en ausencia de polifosfato.

La química del fosfato es bastante compleja. El fosfato puede encontrarse en diversas formas, que incluyen ortofosfato y polifosfato. El polifosfato puede aparecer en diferentes formas: pirofosfato, tripolifosfato, tetrapolifosfato y trimetafosfato. La formación de películas y/o manchas relacionadas con el fosfato parece ser específica del tipo de fosfato, así como del catión asociado al fosfato, es decir, no es la misma si el fosfato está en forma de sal sódica, como por ejemplo el fosfato que proviene del detergente, o en forma de fosfato de calcio (que proviene del agua). Esta complejidad hace del brillo uno de los problemas más difíciles de resolver y complejos del lavavajillas.

Los polifosfatos y/o el ortofosfato son utilizados como inhibidores de la corrosión por algunos suministradores de agua potable. Actúan formando una película protectora sobre la superficie interior de las tuberías. Se ha descubierto ahora que la presencia de fosfato y más específicamente de ortofosfato en el agua de lavado afecta negativamente al rendimiento del detergente y especialmente a la claridad de los artículos lavados transparentes.

WO 2009060966 A1 se refiere a detergentes para lavado de ropa o composiciones limpiadoras que comprenden una composición de copolímero que comprende i) un copolímero con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 50.000 y que comprende a) 30-60 mol% de unidades estructurales derivadas de ácido dicarboxílico monoetilénicamente insaturado (sal); b) unidades estructurales derivadas de ácido monocarboxílico monoetilénicamente insaturado (sal); c) unidades estructurales derivadas de monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico (sal) y que no tienen enlaces éster o enlaces amido; y ii) 10.000 ppm o menos de monómero residual de ácido dicarboxílico monoetilénicamente insaturado (sal).

WO 2012069440 A1 se refiere a copolímeros que comprenden, en forma copolimerizada, a1) 30 a 90 % en peso de al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturado o de un anhídrido o sal hidrosoluble del mismo, a2) 3 a 60 % en peso de al menos un monómero que comprende grupos sulfo, a3) 3 a 60 % en peso de al menos un monómero no iónico de la fórmula (I) H<sub>2</sub>C=C(R<sup>1</sup>)COO-[R<sup>2</sup>-O]<sub>0</sub>-R<sup>3</sup> (I), en donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> son radicales alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineales o ramificados, idénticos o distintos, que pueden disponerse en bloques o al azar, y R<sup>3</sup> es hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado y o es un número natural de 3 a 50, a4) 0 a 30 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados adicionales que son polimerizables con a1), a2) y a3), donde la suma de a1), a2), a3) y a4) suma 100 % en peso.

WO 2012069365 A1 se refiere a copolímeros que contienen, incorporados por polimerización, a1) 30 a 90 % en peso de al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturado, un anhídrido o una sal del mismo; a2) 3 a 60 % en peso de al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico; a3) 3 a 60 % en peso de al menos un monómero no iónico de la fórmula I H<sub>2</sub>C=C (R<sup>1</sup>) (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O [R<sup>2</sup>-O]<sub>0</sub>-R<sup>3</sup> (I), en donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> son residuos alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineales o ramificados, idénticos o distintos, que pueden disponerse en bloques o de forma estadística, y R<sup>3</sup> es hidrógeno o un residuo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado, x es 0, 1 o 2, y o es un número natural de 3 a 50; a4) 0 a 30 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados adicionales, que pueden polimerizarse con a1), a2), y a3), en donde la suma de a1), a2), a3) y a4) es igual a 100 % en peso.

En vistas de la explicación anterior, existe la necesidad de proporcionar un método automático de lavado de vajillas que resuelva todos o algunos de los problemas anteriormente mencionados.

## 5 Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para limpiar una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas automático según la reivindicación 1. La solución para lavavajillas es la combinación del agua de lavado procedente del suministro de agua y el detergente suministrado al lavavajillas. La solución comprende

- 10 ortofosfato, que procede preferiblemente del suministro de agua, específicamente:
- a) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 ppm de ortofosfato expresado como fósforo elemental;
  - b) de aproximadamente 40 a aproximadamente 600 ppm de un primer polímero que comprende:
    - 15 i) monómeros de ácido carboxílico;
    - ii) monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico;
  - 15 en donde los monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico representan 10 % o menos sobre una base molar del polímero;
  - c) de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 ppm de un fosfonato;
  - d) un sistema blanqueador que comprende blanqueador y un catalizador de blanqueador; y
  - 20 e) menos de 30 ppm, preferiblemente menos de 10 ppm y más preferiblemente menos de 5 ppm y especialmente menos de 1 ppm de polifosfato.

Como se ha descrito en la presente memoria, el ortofosfato se añade a veces al suministro de agua para evitar la corrosión de las tuberías y tiene un efecto perjudicial sobre el lavado automático de vajillas, especialmente en la formación de películas y manchas en los artículos lavados. Este efecto perjudicial es más agudo cuando el detergente utilizado no contiene polifosfato.

Se ha descubierto que las soluciones de lavado que contienen el primer polímero en los niveles reivindicados proporcionan una limpieza excelente en los artículos lavados de plástico y presentan muy poca o ninguna formación de películas y/o manchas.

En otra realización de la invención, el ácido carboxílico se selecciona de ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido metacrílico, ésteres etoxilados de ácidos acrílicos y mezclas de los mismos. Preferiblemente los monómeros de ácido carboxílico son ácidos acrílico y maleico.

En otra realización de la invención, el grupo de ácido sulfónico es 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfonato. Especialmente preferidos para su uso en la presente memoria son los polímeros que comprenden ácido acrílico y ácido maleico y 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfonato. Las soluciones de lavado que comprenden estos polímeros proporcionan una limpieza excelente y la ausencia de formación de películas y manchas.

En una realización preferida, el fosfonato de la solución de lavado de vajilla es ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y/o las sales del mismo (HEDP). Se obtiene una buena limpieza y brillo cuando la solución de lavado comprende HEDP.

En otra realización preferida, el blanqueador es un blanqueador de oxígeno, en particular el percarbonato, y el catalizador del blanqueador es un compuesto de manganeso. Especialmente preferidos son los complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclo-nonano (Me<sub>3</sub>-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me<sub>4</sub>-TACN), especialmente Me<sub>3</sub>-TACN. También es especialmente preferido el acetato de manganeso (II) tetrahidrato.

En otra realización, la solución comprende carbonato. El carbonato podría causar la formación de películas y manchas en los artículos, sin embargo, la solución de la invención parece impedir la formación de residuos en los artículos lavados.

En otra realización preferida, la solución de la invención comprende un aditivo reforzante de la detergencia de tipo sin fosfato seleccionado de ácido cítrico, MGDA (ácido metilglicina-diacético), GLDA (ácido glutámico-N,N-diacético) y mezclas de los mismos.

En otras realizaciones, la solución de la invención comprende una combinación de una proteasa y una amilasa, un sistema tensioactivo no iónico, una sal de zinc y/o mezclas de los mismos. Se ha descubierto que las soluciones que comprenden todos los ingredientes anteriores proporcionan buenos resultados.

Preferiblemente, la solución de la invención está exenta de cloruro sódico. Preferiblemente, la solución de la invención está exenta de polímeros no sulfonados, es decir, polímeros que no comprenden monómeros que comprenden grupos de ácido sulfónico. El rendimiento de la solución de la invención es tal que no requiere la presencia de otros polímeros. En especial, la solución está exenta de polímeros que contienen polietilenimina.

En realizaciones preferidas, la solución comprende un segundo polímero que comprende:

- 65 i) monómeros de ácido carboxílico;
- ii) monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico;

en donde los monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico representan más de 10 %, preferiblemente al menos 20 % y preferiblemente menos de 90 %, más preferiblemente menos de 60 % con respecto a la molaridad) de monómeros que comprenden un ácido sulfónico. El segundo polímero parece ayudar a eliminar la formación de películas y/o manchas en los artículos de vidrio. Por tanto, las soluciones que comprenden una combinación del primer y segundo polímero proporcionan ventajas de brillo sobresalientes sobre las cargas que comprenden artículos que comprenden diversos materiales, como vidrio, metal y plástico.

Se proporciona un método para lavar una carga de vajilla, que comprende artículos de plástico, en un lavavajillas automático en presencia de ortofosfato, comprendiendo el método las etapas de someter la carga a la solución de lavado de vajillas de la invención.

Se proporciona un método para lavar una carga de vajilla, que comprende artículos de plástico, en un lavavajillas automático en presencia de ortofosfato, comprendiendo el método las etapas de:

- 1) someter la carga a agua de lavado que comprende de 0,5 a 10 ppm de ortofosfato expresado como fósforo elemental; y
- 2) proporcionar de 10 g a 20 g de una composición para lavavajillas que comprende:
  - a) de 1 a 15 % en peso de la composición de un primer polímero que comprende:
    - i. monómeros de ácido carboxílico;
    - ii. monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico; en donde los monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico representan 10 % o menos del polímero con respecto a la molaridad;
  - b) de 0,5 a 5 % en peso de la composición de un fosfonato;
  - c) un sistema blanqueador que comprende blanqueador y un catalizador de blanqueador; y
  - d) menos de 1 % de polifosfato.

#### Descripción detallada de la invención

La solución para lavavajillas utilizada en el método de la presente invención comprende ortofosfato y un primer polímero que comprende monómeros de ácido carboxílico y monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico que tiene un nivel bajo (10 % o menos, preferiblemente menos de 8 % y preferiblemente más de 2 %, más preferiblemente más de 4 %, con respecto a la molaridad) de monómeros que comprenden un ácido sulfónico. La solución está sustancialmente exenta de polifosfato (comprende menos de 30 ppm, preferiblemente menos de 10 ppm y más preferiblemente menos de 1 ppm de polifosfato), es decir, la composición detergente utilizada para preparar la solución de lavado de vajillas no tiene polifosfato intencionalmente añadido. La solución para lavavajillas deja los artículos de plástico lavados, exentos de formación de películas y manchado. El método de lavado automático de vajillas se realiza en presencia de ortofosfato. El método proporciona una excelente claridad en los artículos de plástico.

La solución de lavado comprende de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 ppm, preferiblemente de 0,8 a 5 ppm y especialmente de 1 a 2 ppm de ortofosfato expresado como fósforo elemental. Preferiblemente, el ortofosfato proviene del suministro de agua.

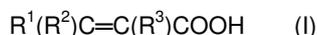
#### Primer polímero

El primer polímero comprende monómeros de ácido carboxílico y monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico, ya sea en su forma ácida o como sal. Opcionalmente, el polímero puede comprender otros monómeros, tales como otros monómeros iónicos o no iónicos. Preferiblemente, el polímero está exento de otros monómeros. El polímero debe tener 10 % o menos, preferiblemente 10 %, preferiblemente más de 1 % y más preferiblemente más de 4 %, con respecto a la molaridad, de monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico. Este nivel de monómero que comprende grupos de ácido sulfónico parece conferir al polímero su capacidad para mejorar la formación de películas y manchas causadas por las especies de ortofosfato sobre objetos de plástico.

La solución comprende de aproximadamente 40 a aproximadamente 600 ppm, preferiblemente de 50 a 500 ppm y, más preferiblemente de 60 a 400 ppm del primer polímero.

Una composición para lavavajillas útil para la solución y método de la invención debería comprender el primer polímero en un nivel de 1 % a 15 % en peso de la composición.

El primer polímero comprende (I) al menos una unidad estructural derivada de al menos un ácido carboxílico, preferiblemente un ácido carboxílico insaturado que tiene la fórmula general (I):



en la que R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> independientemente representan —H, —CH<sub>3</sub>, un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que contiene 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno mono o poliinsaturado lineal o ramificado, que contiene 2 a 12 átomos de carbono, grupos alquilo o alqueno —NH<sub>2</sub>—, —OH— o —COOH-sustituidos tal como se ha

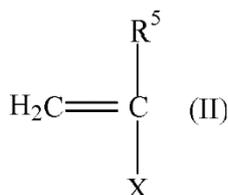
## ES 2 677 702 T3

definido anteriormente o  $-\text{COOH}$  o  $-\text{COOR}^4$ , donde  $\text{R}^4$  es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, que contiene 1 a 12 átomos de carbono.

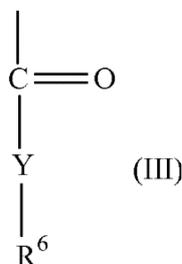
5 Entre los ácidos carboxílicos insaturados correspondientes a la fórmula (I), ácido acrílico ( $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ), ácido metacrílico ( $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}; \text{R}^3=\text{CH}_3$ ) y/o ácido maleico ( $\text{R}^1=\text{COOH}; \text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ) son especialmente preferidos.

Los grupos de ácido carboxílico pueden ser neutralizados.

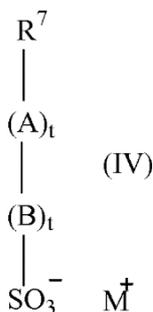
10 El primer polímero comprende una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



15 en donde  $\text{R}^5$  es hidrógeno, alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , o hidroxialquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , y X es aromático (siendo  $\text{R}^5$  hidrógeno o metilo cuando X es aromático) o X es de la fórmula general (III):



20 en donde  $\text{R}^6$  es (independientemente de  $\text{R}^5$ ) hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$  o hidroxialquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$  e Y es O o N; y al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de ácido sulfónico que tiene la fórmula general (IV):



25 en donde  $\text{R}^7$  es un grupo que comprende al menos un enlace  $\text{sp}^2$ , A es O, N, P, S o un enlace tipo éster o amido, B es un grupo aromático monocíclico o policíclico o un grupo alifático, cada t es, independientemente entre sí, 0 o 1 y  $\text{M}^+$  es un catión. En un aspecto,  $\text{R}^7$  es un alqueno  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$ . En otro aspecto,  $\text{R}^7$  es eteno, buteno o propeno.

Los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico corresponden a la fórmula (V):

30 
$$\text{R}^5(\text{R}^6)\text{C}=\text{C}(\text{R}^7)-\text{X}-\text{SO}_3\text{H} \quad (\text{V})$$

35 donde  $\text{R}^5$  a  $\text{R}^7$  representan independientemente  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ , un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que contiene 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno mono o poliinsaturado, lineal o ramificado, que contiene 2 a 12 átomos de carbono,  $-\text{NH}_2-$ ,  $-\text{OH}-$  o grupos alquilo o alqueno  $-\text{COOH}$ -sustituidos como se define anteriormente o  $-\text{COOH}$  o  $-\text{COOR}^4$ , donde  $\text{R}^4$  es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado que contiene 1 a 12 átomos de carbono, y X es un grupo separador opcionalmente presente seleccionado de  $-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n=0$  a 4,  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$  con  $k=1$  a 6,  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  y  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$

Los monómeros preferidos de ácido carboxílico incluyen uno o más de los siguientes: ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido metacrílico, ésteres etoxilados de ácidos acrílicos, y mezclas de los mismos. Los más preferidos son los ácidos acrílico y maleico.

5 Los grupos de ácido sulfónico adecuados incluyen lo siguiente: ácido 2-acrilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)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  
10 mismos. Con máxima preferencia, el monómero de ácido sulfónico insaturado es 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfonato.

Si están presentes, los monómeros no iónicos preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de t-butilo, metil(met)acrilamida, etil(met)acrilamida, t-butil(met)acrilamida, estireno, o  $\alpha$ -metilestireno.

15 Preferiblemente el primer polímero comprende ácido acrílico y ácido maleico y 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfonato. Preferiblemente, el peso molecular de los segundos polímeros es de aproximadamente 5000 a aproximadamente 15.000 Da. Los primeros polímeros adecuados para su uso en la presente memoria se describen en WO2009/060966, especialmente preferido para su uso en la presente memoria es el polímero descrito en el ejemplo 1.

20 En los polímeros, todos o alguno de los grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico pueden estar presentes en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido carboxílico y/o sulfónico en alguno o en todos los grupos ácidos puede estar sustituido con iones de metal, preferiblemente iones de metales alcalinos y, en particular, con iones de sodio.

25 Segundo polímero

El segundo polímero comprende monómeros de ácido carboxílico y monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico, ya sea en su forma ácida o como sal. Opcionalmente, el polímero puede comprender otros monómeros, tales como otros monómeros iónicos o no iónicos. Preferiblemente, el polímero está exento de otros monómeros. El polímero debe tener más de 10 %, preferiblemente más de 12 %, más preferiblemente más de 15 % y menos de 50 %, más preferiblemente menos de 40 %, con respecto a la molaridad, de monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico. Este nivel de monómero que comprende grupos de ácido sulfónico parece conferir al polímero su capacidad para mejorar la formación de películas y manchas causadas por especies de ortofosfato, en particular en objetos de vidrio y metal. El segundo polímero puede tener los monómeros descritos para los primeros polímeros, pero el nivel de monómeros que comprende grupos de ácido sulfónico es mayor.

40 En las realizaciones preferidas, la solución comprende de aproximadamente 40 a aproximadamente 600 ppm, preferiblemente de 50 a 500 ppm y más preferiblemente de 60 a 400 ppm del segundo polímero.

Una composición para lavavajillas utilizada para la solución y método de la invención podría comprender el segundo polímero en un nivel de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 20 %, preferiblemente de 0,1 % a aproximadamente 15 %, más preferiblemente de 0,5 % a 10 %, en peso de la composición.

45 Los segundos polímeros adecuados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso inferior o igual a aproximadamente 100.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 75.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 50.000 Da, o de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 50.000 Da, preferiblemente de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 45.000 Da.

50 Especialmente preferido para su uso en la presente memoria como segundo polímero es un polímero que comprende ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), como Acusol 588, suministrado por Rohm and Haas.

Fosfonato

55 Fosfonatos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen:

- a) ácido aminotrimetilfosfónico (ATMP) y/o las sales del mismo;
- b) etilendiaminatetra(ácido metilfosfónico) (EDTMP) y/o las sales del mismo;
- c) dietilentriaminapenta(ácido metilfosfónico) (DTPMP) y/o las sales del mismo;
- d) ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o las sales del mismo;
- 60 e) ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o las sales del mismo;
- f) hexametildiaminatetra(ácido metilfosfónico) (HDTMP) y/o las sales del mismo;
- g) nitrilotri(ácido metilfosfónico) (NTMP) y/o las sales del mismo; y
- h) mezclas de los mismos.

Las soluciones de lavado de vajillas que contienen ácido 1-hidroxietano-1-1-difosfónico (HEDP) como fosfonato son especialmente preferidas según la invención. Preferiblemente se utiliza como sal sódica; la sal disódica presenta una reacción neutra y la sal tetrasódica una reacción alcalina (pH 9).

- 5 La solución comprende de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 ppm, preferiblemente, de aproximadamente 20 a aproximadamente 120 ppm, más preferiblemente, de aproximadamente 25 a aproximadamente 80 ppm de un fosfonato, preferiblemente HEDP.

10 Una composición para lavavajillas útil para la solución y el método de la invención debería comprender un fosfonato en un nivel de 0,5 % a 5 %, preferiblemente de 0,5 % a 2 % en peso de la composición.

#### Sistema blanqueador

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

20 Los percarbonatos de metal alcalino, especialmente el percarbonato sódico, es el blanqueador preferido para su uso en la presente memoria. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto.

El peroximonopersulfato de potasio es otra sal perhidratada inorgánica de utilidad en la presente memoria.

25 Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos, especialmente el ácido diperoxidodecanodioico, el ácido diperoxitetradecanodioico y el ácido diperoxihexadecanodioico. El ácido monodiperazelaico y el ácido diperazelaico y el ácido monodiperbrasílico y el ácido diperbrasílico son también adecuados en la presente invención. Los diacilperóxidos y tetracilperóxidos, por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo y el peróxido de dilauroilo, son otros peróxidos orgánicos que se pueden utilizar en el contexto de la presente invención.

30 Otros blanqueadores orgánicos típicos incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos concretos los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- $\alpha$ -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxicaiproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaiproico, ácido N-nonenilamidoperoxicaiproico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaprioico).

40 Preferiblemente, el nivel de blanqueador en composiciones adecuadas para generar la solución o para usar en el método de la invención es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 %, aún más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 % y, especialmente, de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 % en peso de la composición.

#### 45 Activadores del blanqueador

Los activadores del blanqueador son, típicamente, precursores perácidos orgánicos que mejoran la acción blanqueadora durante la limpieza a temperaturas de 60 °C y menores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 2 a 10 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas contienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidazidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil o isononanoiloxibenzenosulfonato (n-NOBS o iso-NOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihídricos acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueador, si se incluyen en las composiciones para usar en la solución, están a un nivel de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 10 %, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % y, más preferiblemente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 % en peso de la composición total.

#### Catalizador de blanqueador

65 La solución de lavado de vajilla contiene un catalizador del blanqueador, preferiblemente un catalizador del blanqueador que contiene metal. Más preferiblemente, el catalizador del blanqueador que contiene metal es un

catalizador del blanqueador que contiene un metal de transición, especialmente un catalizador del blanqueador que contiene manganeso o cobalto.

5 Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente invención incluyen el triazacilononano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); bispíridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-5114611); y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A-4810410). Una descripción completa de los catalizadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria se puede encontrar en el documento WO 99/06521, página 34, línea 26 a página 40, línea 16.

10 Los catalizadores adecuados para usar en la presente memoria incluyen catalizadores de cobalto (III) que tienen la fórmula:



15 en donde el cobalto está en el estado de oxidación +3; n es un número entero de 0 a 5, (preferiblemente 4 o 5; con máxima preferencia 5); M representa un ligando monodentado; m es un número entero de 0 a 5 (preferiblemente 1 o 2; con máxima preferencia 1); B representa un ligando bidentado; b es un número entero de 0 a 2; T representa un ligando tridentado; t es 0 o 1; Q es un ligando tetradentado; q es 0 o 1; P es un ligando pentadentado; p es 0 o 1; y n + m + 2b + 3t + 4q + 5p = 6; Y es uno o más contraiones adecuadamente seleccionados presentes en un número y, donde y es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente de 2 a 3; con máxima preferencia 2 cuando Y es un anión con carga -1), para obtener una sal con carga equilibrada, Y preferidos se seleccionan del grupo que consiste en cloruro, nitrato, nitrito, sulfato, citrato, acetato, carbonato, y combinaciones de los mismos; y en donde, además, al menos uno de los sitios de coordinación unidos al cobalto es lábil en las condiciones de uso de lavavajillas y los demás sitios de coordinación estabilizan al cobalto en las condiciones de uso de lavavajillas de manera que la reducción del potencial de cobalto (III) a cobalto (II) en condiciones alcalinas es menos de aproximadamente 0,4 voltios (preferiblemente menos de aproximadamente 0,2 voltios) con respecto a un electrodo de hidrógeno normal.

Los catalizadores de cobalto preferidos tienen la fórmula:



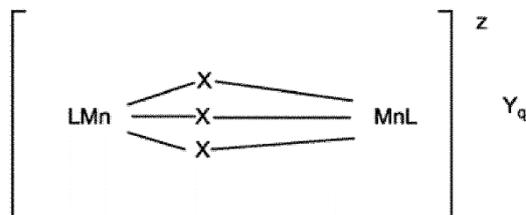
en donde n es un número entero de 3 a 5 (preferiblemente 4 o 5; con máxima preferencia 5); M es un resto de coordinación lábil, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo, hidróxido, agua y (cuando m es superior a 1) combinaciones de los mismos; m es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente 1 o 2; con máxima preferencia 1); m+n = 6; e Y es un contraión adecuadamente seleccionado que está presente en un número y, que es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente 2 a 3; con máxima preferencia 2 cuando Y es un anión con carga -1), para obtener una sal con carga equilibrada.

40 El catalizador de cobalto más preferido útil en la presente memoria tiene la fórmula  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Y}_y$ , y especialmente  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$ .

45 Se conocen ligandos M, B, T, Q y P adecuados para su uso en la presente memoria, como los ligandos descritos en la US-4.810.410, concedida a Diakun y col., concedida el 7 de mayo de 1989. Además, ejemplos de M incluyen piridina y SCN; ejemplos de B incluyen etilendiamina, bipyridina, acetato, fentrolina, biimidazol y tropolona; ejemplos de T incluyen terpiridina, acilhidrazonas de salicilaldehído y dietilentriamina; ejemplos de Q incluyen trietilentetramina,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ , bases de Schiff (por ejemplo  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ); y los ejemplos de P incluyen poliimidazoles y  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

50 Estos catalizadores de cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos, como los descritos por ejemplo en la patente US-4.810.410, concedida a Diakun y col. el 7 de marzo de 1989, y en J. Chem. Ed. (1989), 66 (12), 1043-45; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), págs. 461-3.

55 En la presente memoria se prefieren los catalizadores de blanqueador de manganeso. Es un catalizador especialmente preferido para usar en la presente invención un complejo de manganeso dinuclear que tiene la fórmula general:



en donde Mn es manganeso que puede estar de forma individual en el estado de oxidación III o IV; cada x representa una especie de coordinación o con puente seleccionada del grupo que consiste en H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>,

HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, S<sub>2</sub><sup>-</sup>, >SO, Cl<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup> y NR<sub>3</sub>, siendo R = H, alquilo o arilo, (opcionalmente sustituido); L es un ligando, el cual es una molécula orgánica que contiene una determinada cantidad de átomos de nitrógeno que se coordina mediante todos o algunos de dichos átomos de nitrógeno a los centros de manganeso; z indica la carga del complejo y es un número entero que puede ser positivo o negativo; Y es un contraión monovalente o multivalente, que da lugar a neutralidad de carga, que es dependiente de la carga z del complejo; y q = z/[carga Y].

Los complejos de manganeso preferidos son aquellos en los que x es CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> u O<sup>2-</sup> o mezclas de los mismos, con máxima preferencia donde el manganeso está en el estado de oxidación IV y x es O<sup>2-</sup>. Los ligandos preferidos son aquellos que se coordinan mediante tres átomos de nitrógeno a uno de los centros de manganeso, preferiblemente de naturaleza macrocíclica. Son especialmente preferidos los ligandos:

- (1) 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano, (Me-TACN); y
- (2) 1, 2, 4, 7-tetrametil-1,4,7-triazaciclono-nano, (Me-Me TACN).

El tipo de contraión Y para neutralizar la carga no es decisivo en términos de la actividad del complejo y se puede seleccionar, por ejemplo, de cualquiera de los siguientes contraiones: cloruro; sulfato; nitrato; metilsulfato; aniones tensioactivos, tales como alquilsulfatos de cadena larga, alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, tosilato, trifluorometilsulfonate, perclorato (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, y PF<sub>6</sub><sup>-</sup> aunque algunos contraiones se prefieren más que otros por razones de propiedad y seguridad del producto.

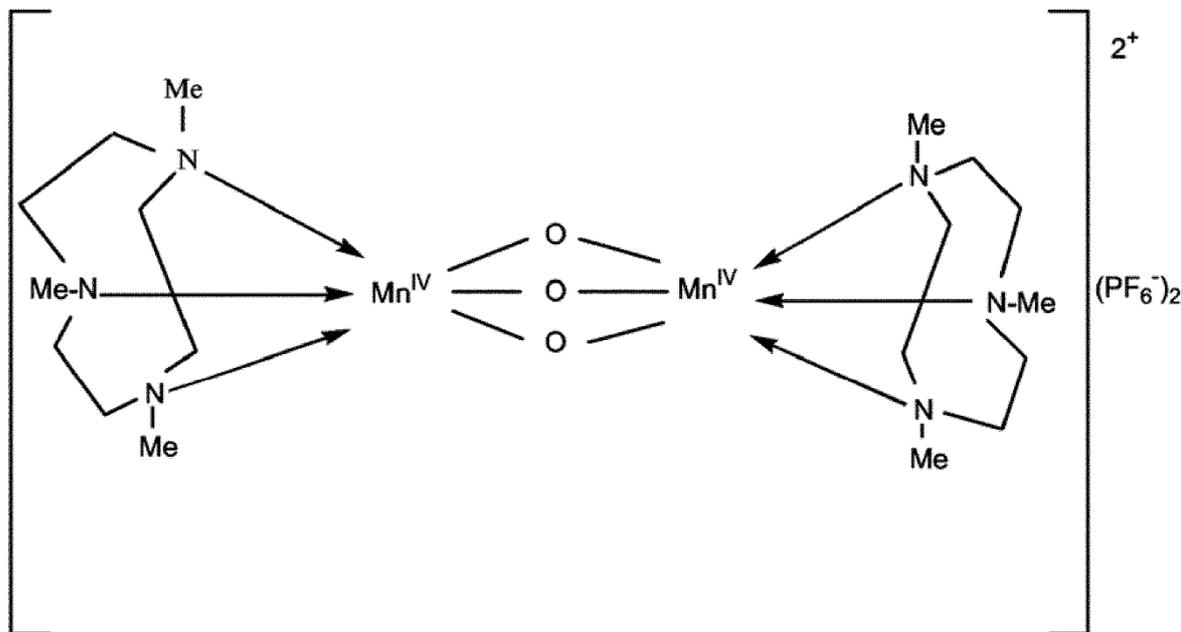
Por consiguiente, los complejos de manganeso preferidos útiles en la presente invención son:

- (I) [(Me-TACN)Mn<sup>IV</sup>( $\hat{A}\mu$ -O)<sub>3</sub>Mn<sup>IV</sup>(Me-TACN)]<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>
- (II) [(Me-MeTACN)Mn<sup>IV</sup>( $\hat{A}\mu$ -O)<sub>3</sub>Mn<sup>IV</sup>(Me-MeTACN)]<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>
- (III) [(Me-TACN)Mn<sup>III</sup>( $\hat{A}\mu$ -O)( $\hat{A}\mu$ -OAc)<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup>(Me-TACN)]<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>
- (IV) [(Me-MeTACN)Mn<sup>III</sup>( $\hat{A}\mu$ -O)( $\hat{A}\mu$ -OAc)<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup>(Me-MeTACN)]<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>

que en adelante se pueden también abreviar como:

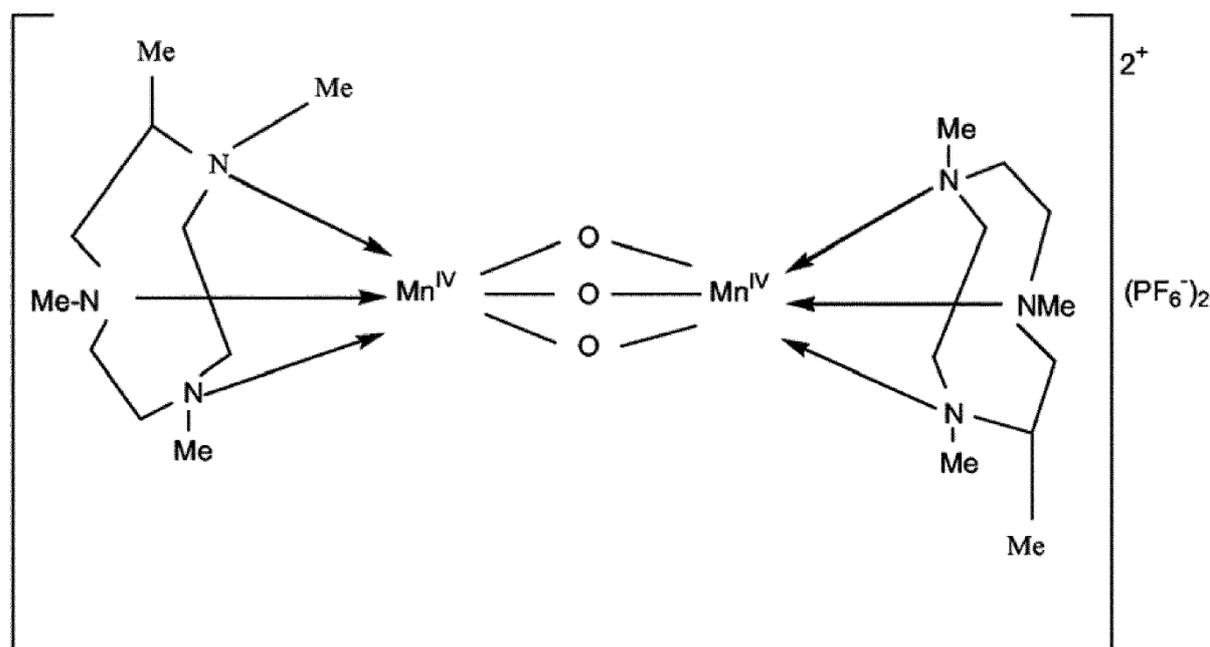
- (I) [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>( $\hat{A}\mu$ -O)<sub>3</sub>(Me-TACN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>
- (II) [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>( $\hat{A}\mu$ -O)<sub>3</sub>(Me-MeTACN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>
- (III) [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>( $\hat{A}\mu$ -O)( $\hat{A}\mu$ -OAc)<sub>2</sub>(Me-TACN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>
- (IV) [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>( $\hat{A}\mu$ -O)( $\hat{A}\mu$ -OAc)<sub>2</sub>(Me-TACN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

La estructura de I se presenta a continuación:



abreviada como [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>( $\hat{A}\mu$ -O)<sub>3</sub>(Me-TACN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

La estructura de II se presentan a continuación:



abreviada como  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-MeTACN})_2] (\text{PF}_6)_2$

- 5 Cabe señalar que los complejos de manganeso también se describen en EP-A-0458397 y EP-A-0458398 como catalizadores del blanqueador y de oxidación inusualmente eficaces. En la siguiente descripción de esta invención también se denominarán simplemente “catalizador”.

10 Otros catalizadores de blanqueador adecuados son compuestos inorgánicos (con frecuencia sales) de manganeso (p. ej., Mn (II)) incluyen haluro hidratado/anhidro (p. ej., cloruro/bromuro), sulfato, sulfuro, carbonato, nitrato, óxido. Ejemplos adicionales de compuestos adecuados (con frecuencia sales) de manganeso (p. ej., Mn (II)) incluyen acetato hidratado/anhidro, lactato, acetyl acetonato, ciclohexanobutirato, ftalocianina, bis (etilciclopentadienilo), bis (pentametilciclopentadienilo). Con máxima preferencia, el catalizador de blanqueador comprende acetato de manganeso (II) tetrahidrato y/o sulfato de manganeso (II) monohidrato.

15 La solución comprende preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 ppm, preferiblemente de 20 a 200 ppm y, más preferiblemente de 80 a 180 ppm de un primer polímero.

20 Una composición para lavavajillas utilizada para la solución y método de la invención podría comprender el primer polímero en un nivel de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 10 %, preferiblemente de 0,05 % a aproximadamente 5 %, más preferiblemente de 0,5 % a 4 %, en peso de la composición.

#### Tensioactivo

25 Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen tensioactivos no iónicos, preferiblemente las composiciones están exentas de otros tensioactivos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie, en particular para el descolgamiento para evitar la formación de películas y cercos, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto que los tensioactivos no iónicos pueden también ayudar a evitar la redeposición de la suciedad.

30 Preferiblemente, las composiciones adecuadas para el uso en la solución comprenden un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o el sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1 % en agua destilada, de entre 40 °C y 70 °C, preferiblemente entre 45 °C y 65 °C. Por “sistema tensioactivo no iónico” se entiende en la presente memoria una mezcla de dos o más tensioactivos no iónicos. Son preferidos para su uso en la presente memoria los sistemas de tensioactivos no iónicos. Parece que presentan propiedades de limpieza y acabado mejoradas, y una mejor estabilidad en el producto que los tensioactivos no iónicos individuales.

40 La temperatura de inversión de fase es la temperatura por debajo de la cual un tensioactivo, o una mezcla de los mismos, se reparte preferiblemente en la fase acuosa como micelas hinchadas de aceite, y por encima de la cual se reparte preferiblemente en la fase oleosa como micelas inversas hinchadas de agua. La temperatura de inversión de fase se puede determinar visualmente identificando la temperatura a la que aparece la turbidez.

La temperatura de inversión de fase de un tensioactivo o sistema no iónico puede determinarse del siguiente modo: se prepara una solución que contiene 1 % del tensioactivo o mezcla correspondiente en peso de la solución en agua destilada. La solución se agita suavemente antes del análisis de la temperatura de inversión de fase para garantizar que el proceso se lleva a cabo en equilibrio químico. La temperatura de inversión de fase se toma en un baño termostático sumergiendo las soluciones en tubos de ensayo de vidrio precintados de 75 mm. Para garantizar la ausencia de escapes, el tubo de ensayo se pesa antes y después de la medida de la temperatura de inversión de fase. La temperatura aumenta gradualmente a una velocidad inferior a 1 °C por minuto, hasta que la temperatura alcanza unos pocos grados por debajo de la temperatura de inversión de fase previamente estimada. La temperatura de inversión de fase se determina visualmente en el primer indicio de turbidez.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados, preparados por reacción de un monohidroxicanol o alquilfenol con de 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles especialmente preferido al menos 16 moles, y aún más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos de alcohol alcoxilado que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo etoxilo y un grupo propoxilo. Para su uso en la presente memoria se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

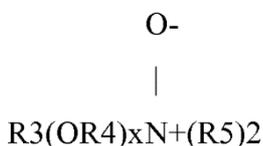
Otros tensioactivos no iónicos adecuados son los polialcoholes oxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi representados por la fórmula:



en donde R1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente de aproximadamente 1; e y es un número entero con un valor de al menos 15, más preferiblemente de al menos 20.

Preferiblemente, el tensioactivo de fórmula I, tiene al menos aproximadamente 10 átomos de carbono en la unidad epóxido terminal  $[CH_2CH(OH)R_2]$ . Los tensioactivos de fórmula I adecuados, según la presente invención, son los tensioactivos no iónicos poli-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo, en la solicitud WO 94/22800, presentada el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

Los tensioactivos a base de óxidos de amina útiles en la presente invención incluyen compuestos lineales y ramificados que tienen la fórmula:



en donde R3 se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo, o mezclas de los mismos, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono; R4 es un grupo alquileo o hidroxialquileo que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, preferiblemente 2 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3; y cada R5 es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono, o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3, preferiblemente 1, grupos óxido de etileno. Los grupos R5 pueden estar unidos entre sí, por ejemplo mediante un átomo de oxígeno o de nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen en particular óxidos de alquil C10-C18 dimetilamina y óxidos de alcoxi C8-C18 etil dihidroxiethylamina. Ejemplos de estos materiales incluyen el óxido de dimetiloctilamina, el óxido de dietildodecilamina, el óxido de bis-(2-hidroxiethyl)dodecilamina, el óxido de dimetildodecilamina, el óxido de dipropiltetradecilamina, el óxido de metiletilhexadecilamina, el óxido de dodecilamidopropil dimetilamina, el óxido de cetil dimetilamina, el óxido de estearil dimetilamina, el óxido de sebo-dimetilamina y el óxido de dimetil-2-hidroxiocetadecilamina. Se prefieren el óxido de alquil C10-C18 dimetilamina, y el óxido de acilamidoalquil C10-C18 dimetilamina.

La solución comprende preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 ppm, preferiblemente de 80 a 400 ppm y más preferiblemente de 100 a 300 ppm de tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo no iónico, más preferiblemente un sistema tensioactivo no iónico que tiene un punto de enturbiamiento de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C.

Una composición para lavavajillas utilizada para la solución y método de la invención podría comprender el tensioactivo en un nivel de aproximadamente 2 % a aproximadamente 20 %, preferiblemente de 3 % a aproximadamente 15 %, más preferiblemente de 5 % a 10 %, en peso de la composición.

## Enzimas

Para facilitar la referencia, se va a utilizar en la presente memoria la siguiente nomenclatura para describir las variantes enzimáticas: Aminoácido(s) original(es): posición (posiciones) del (de los) aminoácido(s) sustituido(s).  
5 Se utilizan códigos de una letra IUPAC de enzima estándar para los aminoácidos.

## Proteasas

10 Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluidas serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62), así como mutantes químicamente o genéticamente modificados de las mismas. Las proteasas adecuadas incluyen subtilisinas (EC 3.4.21.62), incluidas las derivadas de *Bacillus*, tales como *Bacillus lentus*, *B. alkalophilus*, *B. subtilis*, *B. amiloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* y *Bacillus gibsonii*.

15 Las proteasas especialmente preferidas para el detergente son polipéptidos que muestran al menos 90 %, preferiblemente al menos 95 %, más preferiblemente al menos 98 %, aún más preferiblemente al menos 99 % y especialmente 100 % de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus lentus*, comprendiendo mutaciones en una o más, preferiblemente en dos o más, y más preferiblemente en tres o más de las siguientes posiciones, usando el sistema de numeración de la BPN, y las abreviaturas de aminoácidos mostradas en WO00/37627, que se incorporan como referencia en la presente memoria: V68A, N87S, S99D, S99SD, S99A, S101G, S101M, S103A, 20 V104N/I, G118V, G118R, S128L, P129Q, S130A, Y167A, R170S, A194P, V205I y/o M222S.

Con máxima preferencia, la proteasa se selecciona del grupo que comprende las mutaciones siguientes (sistema de numeración BPN) frente a cualquiera de PB92 natural (Id. de sec. n.º 2 en el documento WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal de PB92, excepto que comprende una variación natural de N87S).

- 25 (i) G118V + S128L + P129Q + S130A  
 (ii) S101M + G118V + S128L + P129Q + S130A  
 (iii) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + N248R  
 (iv) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + V244R  
 (v) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A  
 30 (vi) V68A + N87S + S101G + V104N

Las enzimas proteasas comerciales adecuadas incluyen las comercializadas con los nombres comerciales Savinase®, Polarzyme®, Kannase®, Ovozyme®, Everlase® y Esperase® de Novozymes A/S (Dinamarca), las comercializadas con los nombres comerciales Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase®, 35 Ultimase® y Purafect OXP® de Genencor International, las comercializadas con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® de Solvay Enzymes, las comercializadas por Henkel/Kemira, especialmente BLAP.

Los niveles preferidos de proteasa en composiciones de uso en la solución incluyen de aproximadamente 0,1 mg a aproximadamente 10 mg, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 mg a aproximadamente 5 mg y especialmente de aproximadamente 1 mg a aproximadamente 4 mg de proteasa activa por gramo de producto.  
40

## Amilasas

45 La enzima preferida para su uso en la presente memoria incluye alfa-amilasas, incluidas las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente (variantes). Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de *Bacillus*, como *Bacillus licheniformis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus stearothermophilus*, *Bacillus subtilis*, u otro *Bacillus* sp., tal como *Bacillus* sp. NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, DSM 9375 (USP 7.153.818) DSM 12368, DSMZ n.º 12649, KSM AP1378 (WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP 1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:

50 (a) las variantes descritas en US-5 856 164 y WO99/23211, WO 96/23873, WO00/60060 y WO 06/002643, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima AA560 listada como Id. de sec. n.º 12 en WO 06/002643:

9, 26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 195, 202, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 320, 323, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 458, 461, 471, 482, 484, preferiblemente que contienen también las eliminaciones de D183\* y G184\*.

55 (b) variantes que muestran al menos 95 % de identidad con la enzima de tipo silvestre procedente de *Bacillus* sp.707 (Id. de sec. n.º: 7 en el documento US-6.093.562), especialmente las que comprenden una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente, dicha amilasa comprende una de las mutaciones M202L o M202T.  
60

Las alfa-amilasas adecuadas comerciales incluyen DURAMYL®, LIQUEZYME®, TERMAMYL®, TERMAMYL ULTRA®, NATALASE®, SUPRAMYL®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE®, FUNGAMYL® y BAN® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), KEMZYM® AT 9000 Biotech Trading GmbH Wehlstrasse 27b A-1200 Viena Austria, RAPIDASE®, PURASTAR®, ENZYSIZE®, OPTISIZE HT PLUS® y PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc., Palo Alto, California) y KAM® (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku  
65

Tokyo 103-8210, Japón). Las amilasas especialmente preferidas para su uso en la presente memoria incluyen NATALASE®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE® y mezclas de las mismas.

5 Preferiblemente, las composiciones adecuadas para el uso en la solución comprenden al menos 0,01 mg de amilasa activa por gramo de composición, preferiblemente de aproximadamente 0,05 mg a aproximadamente 10 mg, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 mg a aproximadamente 6 mg, especialmente de aproximadamente 0,2 mg a aproximadamente 4 mg de amilasa por gramo de composición.

#### Enzimas adicionales

10 Las enzimas adicionales adecuadas para usar en composiciones para usar en la solución pueden comprender una o más enzimas seleccionadas del grupo que comprende hemicelulasas, celulasas, celobiosa dehidrogenasas, peroxidasas, proteasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, estererasas, cutinasas, pectinasas, mananasas, pectato liasas, queratinasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululanasas, tannasas, pentosanasas, malanasas, β-glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, amilasas, y mezclas de las mismas.

15 Preferiblemente, la proteasa y/o amilasa del producto están en forma de granulados, los granulados comprenden menos de 29 % de material eflorescente en peso del granulado o el material eflorescente y la enzima activa (proteasa y/o amilasa) están en una relación de peso inferior a 4:1.

20 Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato

25 Los aditivos reforzantes de la detergencia sin fosfato preferidos incluyen aditivos reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos como MGDA (ácido glutámico-N,N-diacético), GLDA (ácido glutámico-N,N- diacético), ácido iminodisuccínico (IDS), carboximetil inulina y sales y derivados de los mismos. El MGDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido en la presente memoria, siendo preferida la sal de trisodio del mismo y siendo especialmente preferida una sal de sodio/potasio para las propiedades favorables de higroscopicidad y de disolución rápida cuando está en forma particulada.

30 Otros aditivos aminocarboxílicos adecuados incluyen; por ejemplo, ácido aspártico-ácido N-monoacético (ASMA), ácido aspártico-ácido N,N-ácido diacético (ASDA), ácido aspártico-ácido N-monopropiónico (ASMP), ácido iminodisuccínico (IDA), ácido N-(2-sulfometil)aspártico (SMAS), ácido N-(2-sulfoetil)aspártico (SEAS), ácido N-(2-sulfometil)glutámico (SMGL), ácido N-(2- sulfoetil)glutámico (SEGL), IDS (ácido iminodiacético) y las sales y derivados de los mismos tales como el ácido N-metiliminodiacético (MIDA), ácido alfa-alanina-N,N-diacético (alfa-ALDA), ácido serina-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserin-N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanin-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico- ácido N,N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico-ácido N,N-diacético (SLDA), ácido taurindiacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y las sales de metal alcalino y derivadas de los mismos.

40 Además de los aditivos reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos, la composición puede comprender carbonato y/o citrato.

45 Preferiblemente, la solución comprende de aproximadamente 100 a aproximadamente 800 ppm de carbonato, de aproximadamente 50 a 500 ppm de un ácido aminocarboxílico, preferiblemente MGDA o GLDA y de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 ppm de citrato.

50 Preferiblemente, los aditivos reforzantes de la detergencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 70, más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 y, especialmente de aproximadamente 35 a aproximadamente 50 %, en peso de la composición. Preferiblemente, la composición comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % de carbonato, de aproximadamente 20 a 40 % de un ácido aminocarboxílico, preferiblemente MGDA o GLDA, y de aproximadamente 10 a 40 % de citrato.

55 Preferiblemente, las composiciones para usar en la solución y en el método de la invención están en forma de dosis unitaria. Los productos en forma de dosis unitaria incluyen pastillas, cápsulas, saquitos, bolsas, compartimentos moldeados por inyección, etc. Preferidas para su uso en la presente invención son las pastillas y las formas en dosis unitaria envueltas en una película soluble en agua (incluidas pastillas envueltas, cápsulas, saquitos, bolsas) y recipientes moldeados por inyección. Preferiblemente, la forma de dosis unitaria es un envase de múltiples compartimentos soluble en agua.

#### Abreviaturas utilizadas en el ejemplo

60 En el ejemplo, las identificaciones abreviadas de los componentes tienen los siguientes significados:

Percarbonato	:	Percarbonato de sodio de fórmula nominal $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
TAED	:	Tetraacetiltilen-diamina
Catalizador de cobalto	:	Nitrato de pentaamina acetatocobalto (III)

## ES 2 677 702 T3

Carbonato sódico	:	Carbonato sódico anhidro
Polímero 1	:	Polímero sulfonado como se describe en el Ejemplo 1 de WO2009/060966, donde los monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico representan el 10 % con respecto a la molaridad
Polímero 2	:	Acusol 588. Polímero sulfonado suministrado por Rohm & Haas, donde los monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico representan más de 10 % del polímero con respecto a la molaridad
Tensioactivo NI	:	Tensioactivo no iónico
BTA	:	Benzotriazol
HEDP	:	Ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico
MGDA	:	Ácido metilglicindiacético
DPG	:	Dipropilenglicol

En los siguientes ejemplos los niveles se expresan en gramos.

### Ejemplos

- 5 El Ejemplo 1 muestra que la presencia de ortofosfato, incluso en un nivel muy bajo (0,98 ppm de ortofosfato expresado como fósforo), en el agua utilizada para lavavajillas da lugar a formación de películas y manchas en los artículos lavados. La formación de películas es considerablemente peor que en ausencia de ortofosfato.
- 10 El Ejemplo 2 muestra que las soluciones de lavado que comprenden una composición que comprende un polímero que comprende monómeros de ácido carboxílico y monómeros que comprenden un monómero sulfónico en un nivel de 10 % con respecto a la molaridad (polímero 1) presentan una menor formación de películas y manchas en comparación con las soluciones de lavado exentas de polímero o que comprenden un polímero que comprende monómeros de ácido carboxílico y monómeros que comprenden un monómero sulfónico en un nivel de más de 10 % con respecto a la molaridad (polímero 2).

### Condiciones

20 Las composiciones tabuladas (A-C) se utilizaron para lavar seis vasos, en el Ejemplo 1, y dos vasos de plástico (acrílico), en el Ejemplo 2 en presencia de un balasto que consiste en 4 platos de cerámica negra, 1 sartén de acero inoxidable, 4 espátulas de acero inoxidable, 1 espátula de Nylon y dos vasos de plástico (en el caso del Ejemplo 1) y seis vasos (en el caso del Ejemplo 2). Los artículos se lavaron en un lavavajillas Miele GSL1222, utilizando el programa de 65 °C. Se utilizaron dos tipos de agua:

25 Tipo 1: Agua que contiene ortofosfato - agua dura 0,35 g/l (21 US gpg) y 0,98 ppm de ortofosfato expresado como fósforo (utilizado en los Ejemplos 1 y 2)

30 Tipo 2: Se utilizó agua dura libre u ortofosfato - 0,35 g/L (21 US gpg) de agua dura (0,34-0,305 g/L) ((20-21 gpg)) (utilizado en el Ejemplo 1).

El lavado se hizo en presencia de 50 g de la suciedad especificada a continuación. Los vasos de vidrio y los vasos de plástico se evalúan después de haber sido sometidos a 5 lavados.

### Suciedad

35 Se prepara una suciedad de consumidor correspondiente según la siguiente receta.

Agua	35,71
Puré de patata	0,26
Leche entera	2,56
Salsa de tomate	1,27
Mostaza	1,27
Salsa de carne Bisto	1,27
Margarina	5,10
Yema de huevo	2,56
<b>Total (por máquina)</b>	<b>50,00 g</b>

Producto

5 Las composiciones tabuladas a continuación (expresadas en gramos) se han introducido en un envase de dos compartimentos que tiene un primer compartimento que comprende una composición sólida (en forma de polvo) y un compartimento líquido que comprende la composición líquida. La película soluble en agua usada es la película Monosol M8630 suministrada por Monosol.

Polvo	A	B	C
Percarbonato	1,41	1,41	1,41
TAED	0,32	0,32	0,32
Catalizador de cobalto	0,0013	0,0013	0,0013
Carbonato sódico	7,20	7,20	7,20
Sulfato sódico	2,8	2,8	2,8
Amilasa	0,0013	0,0013	0,0013
Proteasa	0,01	0,01	0,01
Polímero 2	-	2,0	-
Polímero 1	-	-	2,0
Tensioactivo NI	0,10	0,10	0,10
BTA	0,0080	0,0080	0,0080
HEDP	0,10	0,10	0,10
MGDA	2,20	2,20	2,20
Líquida			
Tensioactivo NI	1,17	1,17	1,17
DPG	0,44	0,44	0,44
Óxido de amina	0,05	0,05	0,05
Glicerina	0,08	0,08	0,08

10 Medición

Los artículos lavados (vidrio o artículos de plástico) se fotografían en una plataforma con luz que brilla a través de la muestra. La imagen producida se analiza respecto a la escala de grises y se le asigna un número para indicar la transmisión promedio de luz a través de la muestra. Cuanto más blanca es la imagen menor es la transmisión de luz a través de la muestra: cuanto más negra es la imagen, mayor es la transmisión de luz a través de la muestra. El número se convierte a una escala de porcentaje y se denomina % claridad.

$$\% \text{ Claridad} = 100 - ((\text{valor promedio de la escala de grises}/255) * 100)$$

20 Ejemplo 1: Efecto de ortofosfato en agua sobre la claridad del vidrio después de 5 lavados

Producto A	
% Claridad	
Agua dura	Agua dura de orto P
88,85	61,25

Tabla 1

25 Como puede observarse en la Tabla 1, el agua que contiene ortofosfato produce menos claridad en los artículos lavados (6 vasos de agua potable), esto puede traducirse en una peor formación de películas.

Ejemplo 2: Efecto del polímero sobre la formación de películas sobre plástico en presencia de ortofosfato

% Claridad		
Producto (B)	Producto (A)	Producto (C)
34,97	23,44	57,99

30

Tabla 2

Como puede observarse en la Tabla 2, las soluciones de lavado que contienen ortofosfato dan lugar a mayor claridad en los artículos lavados (vasos de plástico) cuando el polímero comprende monómeros de ácido

carboxílico y monómeros que comprenden un monómero sulfónico en un nivel de 10 % con respecto a la molaridad, esto puede traducirse en una menor formación de películas.

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

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de lavado de una carga de lavado de vajillas que comprende artículos de plástico en un lavavajillas en presencia de ortofosfato, comprendiendo el método las etapas de:
- 5
- 1) someter la carga a agua de lavado que comprende de 0,5 a 10 ppm de ortofosfato expresado como fósforo elemental; y
- 2) proporcionar de 10 g a 20 g de una composición para lavavajillas que comprende:
- 10
- a) de 1 % a 15 % en peso de la composición de un primer polímero que comprende:
- i) monómeros de ácido carboxílico;
- ii) monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico; en donde los monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico representan 10 % o menos del polímero con respecto a la molaridad;
- 15
- b) de 0,5 % a 5 % en peso de la composición de un fosfonato;
- c) un sistema blanqueador que comprende blanqueador y un catalizador de blanqueador; y
- 20
- d) menos de 1 % de polifosfato.
2. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según la reivindicación 1 en donde el ácido carboxílico se selecciona de ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido metacrílico, ésteres etoxilados de ácidos acrílicos y mezclas de los mismos.
- 25
3. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en donde el grupo ácido sulfónico es 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfonato.
4. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el fosfonato es ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y/o las sales del mismo.
- 30
5. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el blanqueador es un blanqueador liberador de oxígeno y el catalizador de blanqueo es un compuesto de manganeso.
- 35
6. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según la reivindicación anterior en donde el catalizador de blanqueo es un complejo de manganeso con 1,4,7- trimeti 1-1,4,7-triazaciclo-nonano o acetato de manganeso (II) tetrahidrato.
- 40
7. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición para lavavajillas además comprende carbonato.
8. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición para lavavajillas además comprende un aditivo reforzante de la detergencia de tipo sin fosfato seleccionado de ácido cítrico, MGDA (ácido metilglucínadiacético), GLDA (ácido glutámico N, N-diacético) y mezclas de los mismos.
- 45
9. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición para lavavajillas además comprende una proteasa y una amilasa.
- 50
10. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición para lavavajillas además comprende un sistema tensioactivo no iónico.
- 55
11. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición para lavavajillas además comprende una sal de cinc.
- 60
12. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición para lavavajillas además comprende un segundo polímero que comprende:
- i) monómeros de ácido carboxílico;
- ii) monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico;
- 65
- en donde los monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico representan más de 10 % con respecto a la molaridad del polímero.

13. El uso de 10 g a 20 g de una composición para lavavajillas que comprende:

- 5
- a) de 1 % a 15 % en peso de la composición de un primer polímero que comprende:
- 10
- i) monómeros de ácido carboxílico;
- ii) monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico; en donde los monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico representan 10 % o menos del polímero con respecto a la molaridad;
- b) de 0,5 % a 5 % en peso de la composición de un fosfonato;
- c) un sistema blanqueador que comprende blanqueador y un catalizador de blanqueador; y
- d) menos de 1 % de polifosfato
- 15
- para inhibir la formación de películas en artículos de plástico en lavavajillas en presencia de 0,5 a 10 ppm de ortofosfato expresado como fósforo elemental.