(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 678 543**

(51) Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/36 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012** **E 12181799 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018** **EP 2700704**

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

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.08.2018

(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 2 678 543 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

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 buen brillo.

Antecedentes

Los usuarios esperan que los artículos limpiados en un lavavajillas automático no solo estén limpios sino también brillantes. La limpieza supone un gran desafío para el formulador de lavavajillas. El requisito de proporcionar artículos brillantes en el lavado automático de vajillas parece suponer un desafío aún mayor.

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

Tradicionalmente se ha utilizado el polifosfato como ayuda en la limpieza y el brillo; sin embargo, consideraciones ambientales han hecho que el formulador de lavavajillas deje de usar polifosfato, lo que hace que el problema del brillo suponga 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 se puede encontrar en diversas formas, que incluyen ortofosfato y polifosfato. El polifosfato puede presentarse en diversas formas: pirofosfato, tripolifosfato, tetrapolifosfato y trimetafosfato. La formación de películas y/o manchas relacionada con el fosfato parece ser específica del tipo de fosfato, así como del catión asociado al fosfato, es decir, no es el mismo si el fosfato está en forma de sal sódica, como por ejemplo el fosfato procedente del detergente, o en forma de fosfato de calcio (procedente del agua). Esta complejidad hace del brillo uno de los problemas más difíciles y complejos en el lavado automático de vajillas.

Algunos proveedores de agua potable utilizan polifosfatos y/u ortofosfatos como inhibidores de la corrosión. Actúan formando una película protectora sobre la superficie interior de las tuberías. Se ha descubierto ahora que la presencia de fosfato y más específicamente el ortofosfato en el agua de lavado afecta negativamente al rendimiento del detergente y especialmente al brillo de los artículos lavados. En vista de la explicación anterior, existe la necesidad de proporcionar un método de lavado automático de vajillas que supere todos o algunos de los problemas mencionados anteriormente.

WO2009/037013A2 se refiere a detergentes para lavavajillas exentos de fosfato que contienen a) carboximetil inulina b) agentes blanqueadores liberadores de oxígeno. Dicha invención se caracteriza por el hecho de que dicho detergente para lavavajillas contiene menos de 5 % en peso de fosfonato y la relación de peso de carboximetil inulina a) a fosfonato es superior a 2. Los detergentes según la invención tienen buenos resultados de limpieza y aclarado.

WO2011/027170A2 se refiere a una composición detergente que comprende; una variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos especificada en la Id. de sec. n.º 1, y al menos un ingrediente adicional seleccionado de; i) blanqueadores seleccionados de percarbonatos, persulfatos y perácidos orgánicos, ii) aminocarboxilatos, o iii) polímeros sulfonados, o iv) ácidos organofosfóricos o sales de los mismos y mezclas de los mismos. También se proporciona una composición detergente que comprende una variante de subtilisina que tiene la secuencia de aminoácidos especificada en la Id. de sec. n.º 1, en donde la composición detergente está al menos parcialmente envuelta en un envase soluble en agua o dispersable en agua. Las composiciones muestran un buen rendimiento en manchas proteínicas, incluso cuando se formulan a pH alcalino. También se proporciona un método para eliminar manchas proteínicas de superficies que comprenden dichas manchas.

WO2012/069440A1 describe copolímeros que comprenden, en forma copolimerizada, a1) 30 a 90 % en peso de al menos un ácido carboxílico C3-C8 monoetilénicamente insaturado o de una sal anhidra o 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) H2C(R1)COO-[R2-O]0 -R3 (I), en el que R1 es hidrógeno o metilo, R2 son radicales alquileno C2-C6 idénticos o diferentes, lineales o ramificados que pueden disponerse en bloques o al azar, y R3 es hidrógeno o un radical alquilo C1-C4 de cadena lineal o ramificada 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) totalizan el 100 % en peso.

WO2012069365A1 se refiere a copolímeros que contienen, incorporados por polimerización, a1) 30 a 90 % en peso de al menos un ácido carboxílico C3-C8 monoetilénicamente insaturado, un anhídrido o una sal del mismo; a2) de 3 a

60 % en peso de al menos un monómero que contiene grupos ácido sulfónico; a3) 3 a 60 % en peso de al menos un monómero no iónico de la fórmula I H2C (R1) (CH2)xO [R2-O]o-R3 (I), en el que R1 es hidrógeno o metilo, R2 son restos idénticos o distintos de alquilenos C2-C6 lineales o ramificados, que pueden estar dispuestos en bloques o estadísticamente, y R3 es hidrógeno o un resto alquilo C1-C4 de cadena lineal o ramificada, x es 0, 1 ó 2, y o es un número natural de 3 a 50; a4) de 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.

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para el lavado automático de vajillas según la reivindicación 1. La solución de lavado automático de vajillas es la combinación del agua de lavado que procede del suministro de agua y del detergente suministrado al lavavajillas. La solución comprende, preferiblemente, ortofosfato procedente 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:
   i) monómeros de ácido carboxílico;
   ii) monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico;
   en donde los monómeros que comprenden un grupo de ácido sulfónico representan más de 10 % con respecto a la molaridad 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
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 explicado anteriormente 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 en el lavavajillas, especialmente en la formación de películas y manchas de los artículos lavados. Este efecto perjudicial es más pronunciado cuando el detergente utilizado no contiene polifosfato.

Los polímeros que comprenden monómeros de ácido carboxílico y monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico en los que los monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico representan más de 10 % (respecto a la molaridad) del polímero, contribuyen a la suspensión y secuestro de los iones de dureza del agua y a suspender el ortofosfato. Se ha descubierto que las soluciones de lavado que contienen el polímero en los niveles reivindicados proporcionan una limpieza excelente; especialmente los artículos lavados de vidrio y de metal presentan muy poca o ninguna formación de películas y/o manchas.

En una 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, el monómero de ácido carboxílico es ácido acrílico.

En otra realización de la invención, el grupo ácido sulfónico es un ácido alilsulfónico seleccionado, preferiblemente, de (met)alilsulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil(met)alilétersulfonato de sodio, ácido 2-acrilamido-2-metil propanosulfónico y mezclas de los mismos, más preferido para usar en la presente memoria es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Especialmente preferidos para su uso en la presente invención son los polímeros que comprenden ácido acrílico y ácido 2- acrilamido-2- metilpropanosulfónico. Las soluciones de lavado que comprenden estos polímeros proporcionan excelentes resultados de limpieza y brillo.

En una realización preferida, el fosfonato de la solución de lavado de vajillas 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 liberador de oxígeno, especialmente percarbonato, y el catalizador de blanqueador es un compuesto de manganeso. Son especialmente preferidos los complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me3-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me4-TACN), especialmente Me3-TACN. También es especialmente preferido el acetato de manganeso (II) tetrahidrato.

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

En otra realización preferida, la solución comprende un aditivo reforzante de la detergencia de tipo sin fosfato seleccionado de ácido cítrico, MGDA (ácido metilglicindiacético), 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 cinc y/o mezclas de los mismos. Se ha descubierto que las soluciones que comprenden todos los ingredientes anteriores proporcionan excelentes resultados.

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

En realizaciones preferidas, la solución comprende un segundo polímero que comprende:
i) monómeros de ácido carboxílico;
ii) monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico;
en donde los monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico representan 10 % o menos, preferiblemente menos de 8 % y más de 1 %, preferiblemente más de 5 %, con respecto a la molaridad, del polímero. El segundo polímero parece ayudar a eliminar la formación de películas y/o manchas en artículos de plástico. Por tanto, las soluciones que comprenden una combinación del primer y segundo polímero proporcionan ventajas de brillo sobresalientes en cargas que comprenden artículos que comprenden diversos materiales, como vidrio, metal y plástico.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para lavar una carga de vajilla, que comprende artículos de vidrio, en un lavavajillas en presencia de ortofosfato, comprendiendo el método las etapas de someter la carga a la solución de lavado de vajillas de la invención.

Según el último aspecto de la invención se proporciona un método para lavar una carga de vajilla, que comprende artículos de vidrio, en un lavavajillas en presencia de ortofosfato, comprendiendo el método las etapas de:
1) someter la carga a agua de lavado que comprende de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 ppm de ortofosfato expresado como fósforo elemental; y
2) proporcionar de aproximadamente 10 g a aproximadamente 20 g de una composición para el lavado automático de vajillas que comprende:
a) de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 % en peso de la composición de un primer polímero que comprende:
i. monómeros de ácido carboxílico;
ii. monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico; en donde los monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico representan más de 10 % del polímero con respecto a la molaridad;
b) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 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 presente invención prevé un método de lavado automático de la vajilla. La solución para el lavado automático de vajillas comprende ortofosfato y un primer polímero que comprende monómeros de ácido carboxílico y monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico que tiene un elevado nivel (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. 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 añadido intencionalmente. La solución para el lavado automático de vajillas proporciona un brillo excelente y deja los artículos de vidrio lavados, sin formación de películas ni de manchas. También se proporciona un método de lavado automático de vajillas en presencia de ortofosfato. El método proporciona un brillo excelente.

La solución de lavado comprende preferiblemente de 0,5 a 10 ppm, más 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 una sal. De forma opcional, el polímero puede comprender otros monómeros, tales como otros monómeros iónicos o no iónicos. Preferiblemente, el polímero 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 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.

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

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

Los primeros 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.

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):

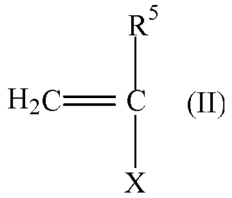
$$R^1(R^2)C{=}C(R^3)COOH \qquad (I)$$

en el que R^1 a R^3 independientemente representan —H, —CH_3, un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que contiene 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado mono o poliinsaturado que contiene 2 a 12 átomos de carbono, grupos alquilo o alquenilo —NH_2—, —OH— o —COOH-sustituidos tal como se ha definido anteriormente, o —COOH o —$COOR^4$, donde R^4 es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado que contiene 1 a 12 átomos de carbono.

Entre los ácidos carboxílicos insaturados que corresponden a la fórmula (I), ácido acrílico (R^1=R^2=R^3=H), ácido metacrílico (R^1=R^2=H; R^3=CH_3) y/o ácido maleico (R^1=COOH; R^2=R^3=H) son especialmente preferidos.

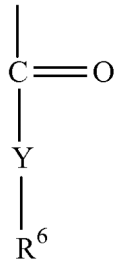
Los grupos de ácido carboxílico pueden neutralizarse.

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



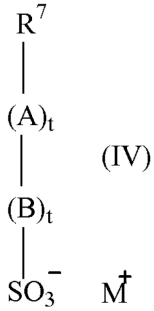
(II)

en donde R^5 es hidrógeno, alquilo de C_1 a C_6, o hidroxialquilo de C_1 a C_6, y X es aromático (siendo R^5 hidrógeno o metilo cuando X es aromático) o X es de la fórmula general (III):



(III)

en donde R^6 es (independientemente de R^5) hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 o hidroxialquilo C_1 a 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):



(IV)

en donde R7 es un grupo que comprende al menos un enlace sp2, 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 M+ es un catión. En un aspecto, R7 es un alqueno C2 a C6. En otro aspecto, R7 es eteno, buteno o propeno.

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

$$R^5(R^6)C{=}C(R^7)—X—SO_3H \qquad (V)$$

en donde R^5 a R^7 independientemente uno de otro representan —H, —CH_3, un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que contiene 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenilo mono o poliinstaruado, lineal o ramificado, que contiene 2 a 12 átomos de carbono, grupos alquilo o alquenilo —NH_2—, —OH— o —COOH-sustituidos tal como se define arriba o —COOH o —$COOR^4$, donde R^4es 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 —$(CH_2)_n$— con n=0 a 4, —COO—$(CH_2)_k$— con k=1 a 6, —C(O)—NH—$C(CH_3)_2$— y —C(O)—NH—$CH(CH_2CH_3)$—

Los monómeros de ácido carboxílico preferidos 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 ácidos acrílicos y metacrílicos son los más preferidos, en particular el ácido acrílico.

El grupo de ácido sulfónico es preferiblemente uno de los siguientes: ácido 2-acrilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, 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. El monómero de ácido sulfónico insaturado es con máxima preferencia ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).

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 α-metilestireno.

Preferiblemente, el polímero comprende, con respecto a la molaridad, los siguientes niveles de monómeros: de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 %, preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 % del polímero de uno o más monómeros de ácido carboxílico; de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 %, preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 % del polímero de uno o más grupos ácido sulfónico; y opcionalmente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 30 %, preferiblemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 20 % del polímero de uno o más monómeros no iónicos. Un polímero especialmente preferido comprende de aproximadamente 70 % a aproximadamente 80 % del polímero de al menos un monómero de ácido carboxílico, preferiblemente ácido acrílico, y de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 % del polímero de al menos un grupo ácido sulfónico.

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

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.

Segundo polímero

El segundo polímero comprende monómeros de ácido carboxílico y monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico, en donde los monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico representan aproximadamente 10 % o menos, preferiblemente menos de 8 % y más de 5 % con respecto a la molaridad del polímero. El segundo polímero puede tener los monómeros descritos para los primeros polímeros, pero el nivel de monómeros que comprende grupos ácido sulfónico es más bajo.

Preferiblemente el segundo polímero comprende ácido acrílico y ácido maleico y 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfonato. Preferentemente, el peso molecular del segundo polímero es de aproximadamente 5000 a aproximadamente 15.000 Da. Segundos polímeros adecuados para su uso en la presente memoria se describen en WO2009/060966, el segundo polímero más preferido para su uso en la presente memoria se describe en el Ejemplo 1 de WO2009/060966.

En 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 el lavado automático de vajillas útil 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.

Fosfonato

Fosfonatos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen:

a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o las sales del mismo;
b) etilendiaminatetra(ácido metilenofosfónico) (EDTMP) y/o las sales del mismo;
c) dietilentriaminapenta(ácido metilenofosfónico) (DTPMP) y/o sales del mismo;
d) ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o las sales del mismo;
e) ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o las sales del mismo;
f) hexametilendiaminatetra(ácido metilenofosfónico) (HDTMP) y/o las sales del mismo;
g) nitrilotri (ácido metilenofosfónico) (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 preferidos según la invención. Preferiblemente se utiliza como sal sódica, presentando la sal disódica una reacción neutra y la sal tetrasódica una reacción alcalina (pH 9).

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.

Una composición para el lavado automático de vajillas útil para la solución y 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

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.

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.

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos, especialmente el ácido diperoxidodecanodioco, 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 dibenzoílo y el peróxido de dilauroílo, son otros peróxidos orgánicos que se pueden utilizar en el contexto de la presente invención.

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-α-naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ε-ftalimidoperoxicaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico).

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.

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 aliquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular

tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil o isononanoiloxibenzenosulfonato (n-NOBS o iso-NOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones 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 del blanqueador

La solución de lavado de vajillas 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. Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente invención incluyen el triazaciclononano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-5114611); y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A-4810410). 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.

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

Co[(NH3)nMmBbTtQqPp] Yy

en donde el cobalto está en el estado de oxidación +3; n es un número entero de 0 a 5 (preferiblemente 4 ó 5; con máxima preferencia 5); M representa un ligando monodentado; m es un número entero de 0 a 5 (preferiblemente 1 ó 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 ó 1; Q es un ligando tetradentado; q es 0 ó 1; P es un ligando pentadentado; p es 0 ó 1; y n + m + 2b + 3t + 4q + 5p = 6; Y es uno o más contraaniones adecuadamente seleccionados presentes en un número y, donde y 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, los 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 del lavado automático de vajillas 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:

[Co(NH3)n(M)m] Yy

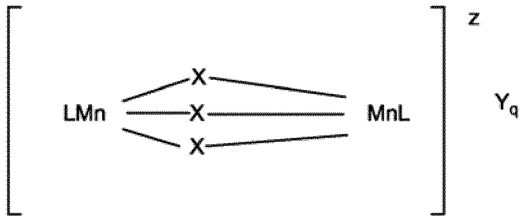
en donde n es un número entero de 3 a 5 (preferiblemente 4 ó 5; con máxima preferencia 5); M es un resto de coordinación lábil, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo, hidróxido, agua y (cuando m es superior a 1) combinaciones de los mismos; m es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente 1 ó 2; con máxima preferencia 1); m+n = 6; e Y es un contraanión 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.

El catalizador de cobalto más preferido útil en la presente memoria tiene la fórmula [Co(NH3)5Cl] Yy, y especialmente [Co(NH3)5Cl]Cl2.

Se conocen ligandos M, B, T, Q y P adecuados para su uso en la presente memoria, tales como los ligandos descritos en la patente US-4.810.410, concedida a Diakun y col., concedida el 7 de marzo de 1989. Además, ejemplos de M incluyen piridina y SCN; ejemplos de B incluyen etilendiamina, bipiridina, acetato, fentrolina, biimidazol y tropolona; ejemplos de T incluyen terpiridina, acilhidrazonas de salicilaldehído y dietilentriamina; ejemplos de Q incluyen trietilentetramina, N(CH2CH2NH2)3, bases de Schiff (por ejemplo HOCH2CH2C=NCH2CH2N=CCH2CH2OH); y ejemplos de P incluyen poliimidazoles y HOCH2CH2C=NCH2CH2NH-CH2CH2N=CCH2CH2OH.

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 J. Chem. Ed. (1989), 66 (12), 1043-45; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), págs. 461-3;

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 H2O, O22-, O2-, OH-, HO2-, SH-, S2-, >SO, Cl-, N3-, SCN-, RCOO-, NH2- y NR3, 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_3COO^- o O^2 o mezclas de los mismos, con máxima preferencia en donde el manganeso está en el estado de oxidación IV y x es O^{2-}. 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:

(1) 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, (Me-TACN); y
(2) 1, 2, 4, 7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano, (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_4^-), BPh_4^-, y PF_6^-' aunque algunos contraiones se prefieren más que otros por razones de propiedad y seguridad del producto.

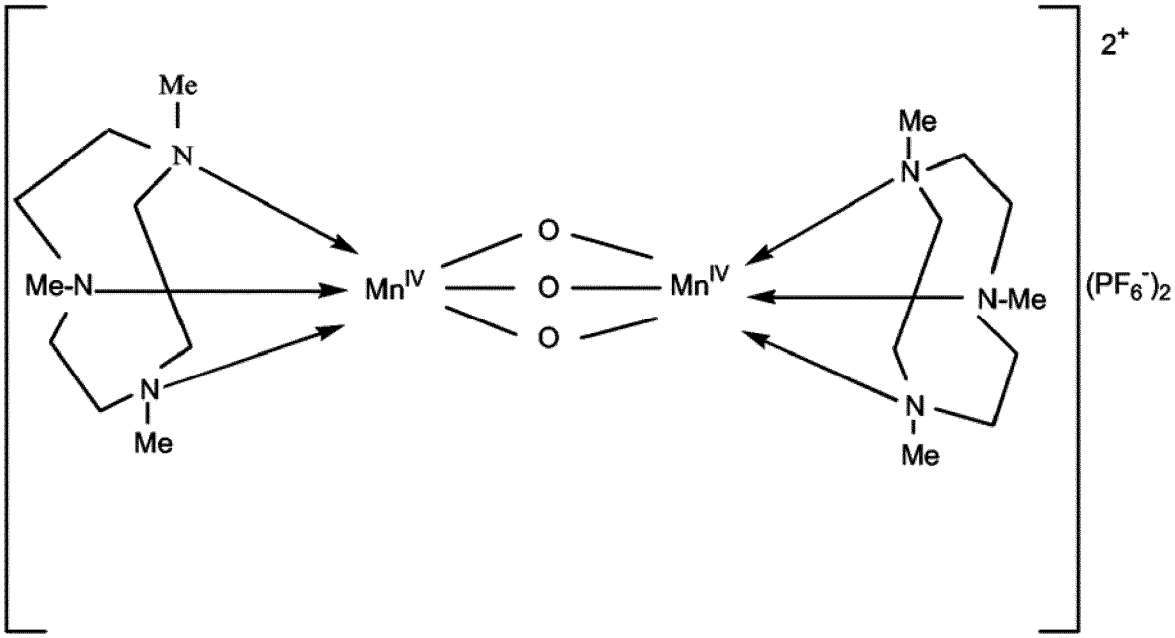
Por consiguiente, los complejos de manganeso preferidos útiles en la presente invención son:

(I) $[(Me\text{-}TACN)Mn^{IV}(Âμ\text{-}0)_3Mn^{IV}(Me\text{-}TACN)]^{2+}(PF_6^-)_2$
(II) $[(Me\text{-}MeTACN)Mn^{IV}(Âμ\text{-}0)_3Mn^{IV}(Me\text{-}MeTACN)]^{2+}(PF_6^-)_2$
(III) $[(Me\text{-}TACN)Mn^{III}(Âμ\text{-}0)(Âμ\text{-}OAc)_2Mn^{III}(Me\text{-}TACN)]^{2+}(PF_6^-)_2$
(IV) $[(Me\text{-}MeTACN)Mn^{III}(Âμ\text{-}0)(Âμ\text{-}OAc)_2Mn^{III}(Me\text{-}MeTACN)]^{2+}(PF_6^-)_2$

que en adelante se pueden también abreviar como:

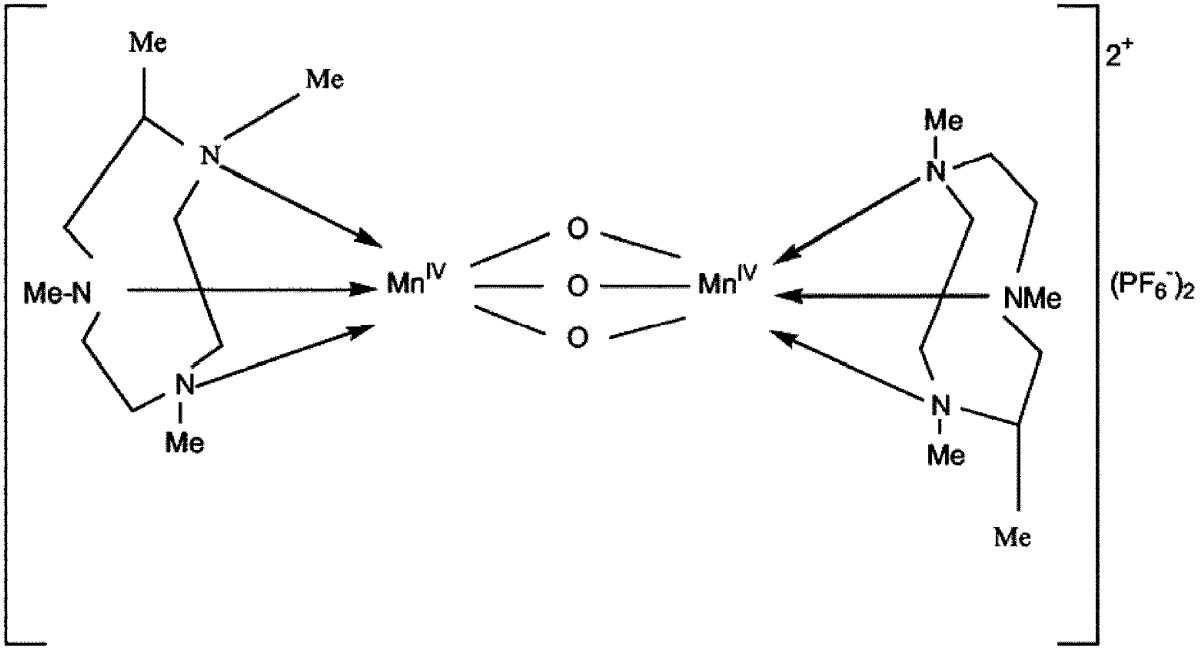
(I) $[Mn^{IV}{}_2(Âμ\text{-}0)_3(Me\text{-}TACN)_2]\ (PF_6)_2$
(II) $[Mn^{IV}{}_2(Âμ\text{-}0)_3(Me\text{-}MeTACN)_2]\ (PF_6)_2$
(III) $[Mn^{III}{}_2(Âμ\text{-}0)\ (Âμ\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2]\ (PF_6)_2$
(IV) $[Mn^{III}{}_2(Âμ\text{-}0)\ (Âμ\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)\ _2](PF_6)_2$

La estructura de I se presenta a continuación:



abreviada como $[Mn^{IV}_2(Âμ\text{-}0)_3(Me\text{-}TACN)_2]\ (PF_6)_2$.

La estructura de II se presenta a continuación:



abreviada como $[Mn^{IV}_2(Âμ\text{-}0)_3(Me\text{-}MeTACN)_2]\ (PF_6)_2$.

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”.

Otros catalizadores del blanqueador adecuados son compuestos inorgánicos (con frecuencia sales) de manganeso (p. ej., Mn (II)) que 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, acetil acetonato, ciclohexanobutirato, ftalocianina, bis (etilciclopentadienilo), bis (pentametilciclopentadienilo). Con máxima preferencia, el catalizador del blanqueador comprende acetato de manganeso (II) tetrahidrato y/o sulfato de manganeso (II) monohidrato.

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.

Una composición para el lavado automático de vajillas útil para la solución y método de la invención debería 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

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.

Preferiblemente, las composiciones adecuadas para 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.

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 monohidroxialcanol 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:

$$R1O[CH2CH(CH3)O]x[CH2CH2O]y[CH2CH(OH)R2] \qquad (I)$$

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 [CH2CH(OH)R2]. 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:

$$\begin{array}{c} O- \\ | \\ R3(OR4)xN+(R5)2 \end{array}$$

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 alquileno o hidroxialquileno 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 dihidroxietilamina. Ejemplos de estos materiales incluyen el óxido de dimetiloctilamina, el óxido de dietildecilamina, el óxido de bis-(2-hidroxietil)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-hidroxioctadecilamina. 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 a aproximadamente 50 °C.

Una composición para el lavado automático de vajillas útil para la solución y el método de la invención debería comprender 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(es) del (de los) aminoácido(s) sustituido(s). Se utilizan códigos de una letra IUPAC de enzima estándar para los aminoácidos

Proteasas

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.

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, 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.°: 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).

(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
(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®, Ultimase® y Purafect OXP® de Genencor International, las comercializadas con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® de Solvay Enzyme, las comercializadas por Henkel/Kemira, especialmente BLAP.

Los niveles preferidos de proteasa en composiciones para usar 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.

Amilasas

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.° 12649, KSM AP1378 (WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP 1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:

(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.° 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 deleciones de D183* y G184*.
(b) variantes que muestran al menos 95 % de identidad con la enzima de tipo silvestre procedente de *Bacillus sp.*707 (Id. de sec. n.°: 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.

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 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlistrasse 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 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.

Preferiblemente, las composiciones adecuadas para su 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

Las enzimas adicionales adecuadas para usar en composiciones en la solución pueden comprender una o más enzimas seleccionadas del grupo que comprende hemicelulasas, celulasas, celobiosa dehidrogenasas, peroxidasas, proteasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterasas, 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.

Preferiblemente, la proteasa y/o amilasa del producto están en forma de granulados, los granulados comprenden menos del 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.

Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato

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

Otros aditivos reforzantes de la detergencia 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 derivados de los mismos.

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

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.

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. Preferentemente, 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.

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 (incluyendo pastillas envueltas, cápsulas, saquitos, bolsas) y recipientes moldeados por inyección. Preferiblemente, la forma de dosis unitaria es un envase multicompartimento soluble en agua.

Abreviaturas utilizadas en el ejemplo

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

Percarbonato	:	Percarbonato de sodio de fórmula nominal $2Na_2CO_3.3H_2O_2$
TAED	:	Tetraacetiletilen-diamina
Catalizador de cobalto	:	Nitrato de pentaamina acetatocobalto (III)
Carbonato sódico	:	Carbonato sódico anhidro
Polímero 1	:	Acusol 588. Polímero sulfonado suministrado por Rohm & Haas, donde los monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico representan más de 10 % del polímero con respecto a la molaridad
Polímero 2		Polímero sulfonado como se describe en el Ejemplo 1 de WO2009/060966, donde los monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico representan el 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

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 el lavado automático de vajillas da lugar a formación de películas y manchas en artículos lavados. La formación de películas es considerablemente peor que en ausencia de ortofosfato.

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 más de 10 % con respecto a la molaridad (polímero 1) presentan una formación de películas y manchas reducida en comparación con las soluciones de lavado exentas de polímero que comprenden monómeros de ácido carboxílico y monómeros que comprenden un monómero sulfónico en un nivel de 10 % con respecto a la molaridad (polímero 2).

Condiciones

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

Tipo 1: Agua que contiene ortofosfato - Agua dura 0,36 g/L (21 US gpg) y 0,98 ppm de ortofosfato expresadas como fósforo (utilizada en el Ejemplo 1 y 2)

Tipo 2: Agua dura exenta de ortofosfato – 0,36 g/L (21 US gpg). Se utilizó agua dura (0,34-0,36 g/L (20-21 gpg)) (utilizada en el Ejemplo 1).

El lavado se realizó en presencia de 50 g de la suciedad especificada a continuación. Los vasos de vidrio se evalúan después de que se hayan sometido a 5 lavados.

Suciedad

Se prepara una suciedad de consumidor relevante 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 Bisto	1,27
Margarina	5,10
Yema de huevo	2,56
Total (por máquina)	**50,00 g**

Productos

Las composiciones tabuladas a continuación (expresadas en gramos) se han introducido en un envase de dos compartimentos soluble en agua 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 1	-	2,0	-
Polímero 2	-	-	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

Medición

Los artículos de vidrio (vasos de vidrio) se fotografían sobre una plataforma con una luz que brilla a través de la muestra. La imagen producida se analiza frente 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 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 % de transparencia.

% de transparencia = 100 - ((valor promedio de escala de grises/255) 100)*

Ejemplo 1: Efecto de ortofosfato en agua en la transparencia del vidrio después de 5 lavados

Producto A	
% de transparencia	
Agua dura	Agua dura Orto P
88,85	61,25

Tabla 1

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

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

% de transparencia		
Producto (B)	Producto (A)	Producto (C)
88,31	61,25	72,81

Tabla 2

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

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

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 lavar una carga de lavado de vajillas que comprende artículos de vidrio en un lavavajillas 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 el lavado automático de vajillas 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 ácido sulfónico; en donde los monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico representan más de 10 % 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.

2. El método para lavar 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.

3. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el grupo ácido sulfónico es un ácido alilsulfónico seleccionado preferiblemente de (met)alilsulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil(met) aliletersulfonato de sodio, ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico y mezclas de los mismos.

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 l-hidroxietano-1,1-difosfónico y/o las sales del mismo.

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 del blanqueador es un compuesto de manganeso.

6. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas en un lavavajillas según la reivindicación anterior, en donde el catalizador del blanqueador es un complejo de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclo-nonano o acetato de manganeso (II) tetrahidrato.

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 el lavado automático de vajillas comprende además 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 el lavado automático de vajillas comprende además un aditivo reforzante de la detergencia sin fosfato seleccionado de ácido cítrico, MGDA (ácido metilglicinadiacético), GLDA (ácido glutámico N,N-diacético) y mezclas de los mismos.

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 el lavado automático de vajillas comprende además una proteasa y una amilasa.

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 el lavado automático de vajillas comprende además un sistema tensioactivo no iónico.

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 el lavado automático de vajillas comprende además una sal de cinc.

12. El método de lavado de una carga de lavado de vajillas que comprende artículos de vidrio en un lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición para el lavado automático de vajillas comprende además un segundo polímero que comprende:

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

en donde los monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico representan 10 % o menos con respecto a la molaridad del polímero.

13. Uso de 10 g a 20 g de una composición para el lavado automático de vajillas 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 ácido sulfónico; en donde los monómeros que comprenden un grupo ácido sulfónico representan más de 10 % 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;

para inhibir la formación de películas en artículos de vidrio en lavavajillas en presencia de 0,5 a 10 ppm de ortofosfato expresado como fósforo elemental.