

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 751**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/04** (2006.01)

**C11D 3/10** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2008 PCT/US2008/062564**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2008 WO08137790**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2008 E 08747592 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2142627**

54 Título: **Método de limpieza con composiciones de limpieza que contienen un compuesto de magnesio soluble en agua**

30 Prioridad:

**04.05.2007 US 927575 P**

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

**30.08.2019**

73 Titular/es:

**ECOLAB USA INC. (100.0%)  
1 Ecolab Place  
St. Paul, MN 55102-1390, US**

72 Inventor/es:

**SMITH, KIM R.;  
BESSE, MICHAEL E.;  
TJELTA, BRENDA L.;  
SANDERS, LISA M. y  
OLSON, KEITH E.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 723 751 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 limpieza con composiciones de limpieza que contienen un compuesto de magnesio soluble en agua

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método para limpiar utensilios en el que se usa un compuesto de magnesio soluble en agua.

**Antecedentes de la invención**

10 El nivel de dureza del agua puede tener un efecto perjudicial en muchos sistemas. Por ejemplo, cuando el agua dura sola, o conjuntamente con las composiciones de limpieza, entra en contacto con una superficie, puede causar la precipitación de incrustaciones de agua dura en la superficie contactada. En general, agua dura se refiere a agua que tiene un nivel total de iones de calcio y magnesio en exceso de 100 ppm expresados en unidades de ppm de carbonato de calcio. A menudo, la relación molar de calcio a magnesio en agua dura es de 2:1 o 3:1. Aunque la mayoría de los lugares tienen agua dura, la dureza del agua tiende a variar de un lugar a otro.

15 La dureza del agua se ha abordado de varias maneras. Un método usado actualmente para ablandar el agua es a través del intercambio iónico, p. ej., añadiendo sodio al agua para intercambiar los iones de calcio y magnesio en el agua con sodio asociado con un lecho de resina en una unidad de ablandamiento de agua. El calcio y el magnesio se adhieren a una resina en el ablandador. Cuando la resina se satura, es necesario regenerarla usando grandes cantidades de cloruro de sodio disuelto en agua. El sodio desplaza al calcio y al magnesio, que se eliminan por lavado en una disolución salina junto con el cloruro del cloruro de sodio añadido. Cuando los ablandadores de agua se regeneran, producen un flujo de desechos que contiene cantidades significativas de cloruro, lo que crea una carga para el sistema, p. ej., el sistema de alcantarillado, en el que se eliminan, incluyendo una multitud de aplicaciones de reutilización del agua aguas abajo como usos de agua potable y agricultura.

20 También se sabe que el agua dura reduce la eficacia de los detergentes. Un método para contrarrestar esto incluye añadir agentes quelantes o secuestrantes en composiciones detergentes que están destinadas a mezclarse con agua dura en una cantidad suficiente para manejar la dureza. Sin embargo, en muchos casos, la dureza del agua supera la capacidad quelante de la composición. Como resultado, los iones de calcio libres pueden estar disponibles para atacar los componentes activos de la composición, causar corrosión o precipitación, o causar otros efectos perjudiciales, como una mala limpieza o una acumulación de incrustaciones de cal.

25 El documento JP2005/154716 (A) proporciona una composición de detergente para lavavajillas automáticos, en la que la liquidez de una determinada disolución diluida acuosa es neutra, que tiene una buena seguridad ambiental y de trabajo, que logra un excelente rendimiento del detergente y una estabilidad en el almacenamiento que son equivalentes a las de los detergentes alcalinos, y que también tienen una buena propiedad de acabado después del lavado. La composición de detergente para lavavajillas automáticos contiene (a) 3 a 40% en masa de tensioactivo no iónico, (b) 0,2 a 10% en masa de agente quelante polimérico, (c) de 50 a 96,8% en masa de un electrolito soluble en agua acescente o alcalescente, y 0,1 a 7% en masa de enzima para detergentes.

35 El documento EP 0 070 587 A1 describe un abrillantador líquido para usar en máquinas lavavajillas automáticas que comprende un tensioactivo no iónico etoxilado con baja espumación, un agente orgánico quelante, un sistema de solubilización hidrótopo-agua y 0,1-10% en peso del auxiliar de lavado, de iones de magnesio, cinc, estaño, bismuto o titanio, añadidos en la forma de una sal soluble en agua.

40 El documento WO2006/083813 A2 describe una composición de abrillantador que comprende un tensioactivo de trisiloxano polialcoxilado y un sistema de solubilización no iónico que tiene un punto de enturbiamiento por encima de la temperatura ambiente y un agente acidificante en donde la composición de abrillantador tiene un pH de 1 a 4,5.

45 El documento WO 2006/119162 A1 describe un método de lavado de artículos en una máquina de lavado de utensilios institucional automática, usando una composición de limpieza que contiene un tensioactivo que elimina la necesidad de un tensioactivo en la etapa de aclarado. Se emplea un tensioactivo en la etapa de lavado en una cantidad que no exceda el 15% en peso basado en el peso del detergente. La cantidad de tensioactivo es suficiente para proporcionar una capa de tensioactivo en los utensilios, de manera que se proporciona una acción de laminado en una etapa de aclarado acuoso sin ningún agente de aclarado añadido.

La presente invención se refiere a un método de limpieza de utensilios. El método puede reducir las manchas, incrustaciones y acumulación de cenizas del agua dura en la ropa o depósitos.

50 La invención se refiere a un método de limpieza de utensilios que comprende las siguientes etapas:

poner en contacto los utensilios con una composición que comprende agua dura que tiene un nivel total de iones de calcio y magnesio en exceso de 100 ppm expresadas en unidades de ppm de  $\text{CaCO}_3$ , una sal de magnesio soluble en agua y una mezcla de una fuente de alcalinidad y un tensioactivo, en donde

la composición acuosa durante el contacto comprende iones de magnesio en una cantidad molar igual a o en exceso sobre una cantidad molar de ion de calcio; y recuperar los utensilios con una cantidad aceptable de manchas de agua dura, en donde una cantidad aceptable de manchas de agua dura comprende hasta un cuarto de la superficie que contiene manchas, y en donde la composición tiene un pH de entre 8 y 10.

- 5 El método puede emplear una composición acuosa, que carece sustancialmente de agente quelante, agente de umbral, o secuestrante. Los métodos pueden emplear iones de magnesio en proporciones predefinidas respecto a iones de calcio en el agua, tales como iones de magnesio en una cantidad molar igual a o en exceso sobre una cantidad molar de iones de calcio. Se prefiere que la sal de magnesio soluble en agua pueda incluir un anión que, junto con el ion de calcio, forme una sal de calcio soluble en agua.

10 **Breve descripción de las figuras**

- Las figuras 1-6 tienen cada una un eje x, y, y z. El eje x es una medida de la relación molar de calcio a coadyuvante, p. ej., STPP, o compuesto de magnesio soluble en agua. El eje y es una medida del nivel de transmitancia de la luz a través de las muestras, con un 0% siendo ausencia de transmisión de luz y un 100% siendo todo el haz de luz transmitido. La pérdida total o parcial de la transmitancia se produce como consecuencia de la presencia de la formación de particulado en las muestras inicialmente claras. Un coadyuvante efectivo previene o reduce la precipitación dando como resultado una muestra clara. El eje z es una medida de la temperatura de ensayo, que varía de 20-60 °C.

La Figura 1 es una gráfica del rendimiento de STPP como un coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 8.

- 20 La Figura 2 es una gráfica del rendimiento del cloruro de magnesio para prevenir la precipitación en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 8.

La Figura 3 es una gráfica del rendimiento de STPP como un coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 10.

- 25 La Figura 4 es una gráfica del rendimiento del cloruro de magnesio para prevenir la precipitación en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 10.

La Figura 5 es una gráfica del rendimiento de STPP como un coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 12.

La Figura 6 es un gráfico del rendimiento del cloruro de magnesio para prevenir la precipitación en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 12.

- 30 La Figura 7 es una gráfica del rendimiento del citrato de sodio como un coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 8.

La Figura 8 es una gráfica del rendimiento del citrato de sodio como un coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 10.

- 35 La Figura 9 es una gráfica del rendimiento del citrato de sodio como un coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 12.

La Figura 10 ilustra los resultados de los experimentos realizados para determinar el impacto de un hidróxido de metal alcalino soluble en agua, tal como el hidróxido de sodio, en la precipitación de iones de dureza del agua (p. ej.,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ).

- 40 La Figura 11 ilustra los resultados de los experimentos realizados para determinar el impacto de un carbonato de metal alcalino soluble en agua, tal como el carbonato de sodio, en la precipitación de iones de dureza del agua (p. ej.,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ).

La Figura 12 ilustra los resultados de los experimentos realizados para determinar el impacto de un hidróxido de metal alcalino soluble en agua, tal como hidróxido de sodio, y un carbonato de metal alcalino soluble en agua, tal como carbonato de sodio, en la precipitación de iones de dureza del agua (p. ej.,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ).

- 45 La Figura 13 es una fotografía de dos vasos, uno sometido a 100 ciclos en una máquina lavavajillas con cloruro de magnesio y el otro con sulfato de magnesio. La relación molar de magnesio a calcio fue de 1:1.

La figura 14 muestra una fotografía de dos vasos. El vaso de la izquierda se lavó usando un detergente convencional sin magnesio para lavar utensilios. El vaso de la derecha se lavó con Fórmula A que contenía sal de magnesio. Hay una franja vertical más oscura de tinte visible en el vaso de la izquierda.

La figura 15 muestra una fotografía de una taza. El lado izquierdo de la taza se lavó usando el detergente de lavado de utensilios convencional sin magnesio. El lado derecho de la taza se lavó con Fórmula A que contenía sal de magnesio. Los dos lados de la taza se ven igualmente limpios.

- 5 La Figura 16 es una fotografía que muestra dos vasos lavados con un detergente de lavado de utensilios y luego aclarados como se describe en el Ejemplo 4 e ilustra que la adición de un ión de dureza ( $Mg^{2+}$ ) al agua de aclarado reduce la formación de incrustaciones del agua dura en los vasos después del lavado.

## Descripción detallada de la invención

### Definiciones

Para que la invención pueda entenderse más fácilmente, primero se definen ciertos términos.

- 10 Tal y como se usan en la presente memoria, los términos "agente quelante" y "secuestrante" se refieren a un compuesto que forma un complejo (soluble o no) con iones de dureza del agua (del agua de lavado, residuos y sustratos que se están lavando) en una relación molar específica. Los agentes quelantes que pueden formar un complejo soluble en agua incluyen tripolifosfato de sodio, EDTA, DTPA, NTA, citrato. Los secuestrantes que pueden formar un complejo insoluble incluyen trifosfato de sodio, zeolita A. Tal y como se usan en la presente memoria, los  
15 términos "agente quelante" y "secuestrante" son sinónimos.

- Tal y como se usa en la presente memoria, el término "carece de agente quelante" o "carece sustancialmente de agente quelante" se refiere a una composición, mezcla o ingredientes que no contienen un agente quelante o secuestrante o a la que solo se ha añadido una cantidad limitada de un agente quelante o secuestrante. Si estuviera presente un agente quelante o un secuestrante, la cantidad de un agente quelante o un secuestrante deberá ser  
20 inferior al 7% en peso. En algunas realizaciones, dicha cantidad de un agente quelante o secuestrante es inferior al 2% en peso. En otras realizaciones, dicha cantidad de un agente quelante o secuestrante es inferior al 0,5% en peso. En aún otras realizaciones más, dicha cantidad de un agente quelante o secuestrante es inferior al 0,1% en peso.

- Tal y como se usa en la presente memoria, el término "que carece de una cantidad efectiva de agente quelante" se refiere a una composición, mezcla o ingredientes que contiene muy poco agente quelante o secuestrante para afectar  
25 de manera mensurable la dureza del agua.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "soluble en agua" se refiere a un compuesto que se puede disolver en agua a una concentración de más del 1% en peso.

- Tal y como se usan en la presente memoria, los términos "ligeramente soluble" o "ligeramente soluble en agua" se refieren a un compuesto que se puede disolver en agua solo a una concentración de 0,1 a 1,0% en peso. Tal y como  
30 se usa en la presente memoria, el término "insoluble en agua" se refiere a un compuesto que se puede disolver en agua solo a una concentración inferior al 0,1% en peso. Por ejemplo, se considera que el óxido de magnesio es insoluble ya que tiene una solubilidad en agua (% en peso) de 0,00062 en agua fría y 0,00860 en agua caliente. Otros compuestos insolubles para uso con los métodos de la presente invención incluyen, por ejemplo: hidróxido de magnesio con una solubilidad en agua de 0,00090 en agua fría y 0,00400 en agua caliente; aragonita con una  
35 solubilidad en agua de 0,00153 en agua fría y 0,00190 en agua caliente; y calcita con una solubilidad en agua de 0,00140 en agua fría y 0,00180 en agua caliente.

- Tal y como se usa en la presente memoria, el término "agente de umbral" se refiere a un compuesto que inhibe la cristalización de los iones de dureza del agua de la disolución, pero que no necesita formar un complejo específico con el ion de dureza del agua. Esto distingue un agente de umbral de un agente quelante o secuestrante. Los agentes  
40 de umbral incluyen un poliacrilato, un polimetacrilato, un copolímero de olefina/maleico.

- Tal y como se usa en la presente memoria, el término "carece de agente de umbral" o "carece sustancialmente de agente de umbral" se refiere a una composición, mezcla o ingrediente que no contiene un agente de umbral o al que solo se ha añadido una cantidad limitada de un agente de umbral. Si estuviera presente un agente de umbral, la cantidad de un agente de umbral debería ser inferior al 7% en peso. En algunas realizaciones, dicha cantidad de un agente de umbral es inferior al 2% en peso. En otras realizaciones, dicha cantidad de un agente de umbral es inferior  
45 al 0,5% en peso. En aún otras realizaciones más, dicha cantidad de un agente de umbral es inferior al 0,1% en peso.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "agente antirredeposición" se refiere a un compuesto que ayuda a mantener una composición de residuo suspendida en agua en lugar de redepositarse sobre el objeto que se está limpiando.

- 50 Tal y como se usa en la presente memoria, el término "carece de fosfato" o "carece sustancialmente de fosfato" se refiere a una composición, mezcla o ingrediente que no contiene fosfato o un compuesto que contiene fosfato o al que no se ha añadido fosfato o un compuesto que contiene fosfato. Si estuviera presente un fosfato o un compuesto que contiene fosfato a través de la contaminación de una composición, mezcla o ingredientes que carecen de fosfato, la cantidad de fosfato debería ser Tal y como se usa en la presente memoria 1,0% en peso. En algunas realizaciones, la

cantidad de fosfato es inferior al 0,5% en peso. En otras realizaciones, la cantidad de fosfato es inferior al 0,1% en peso. En aún otras realizaciones más, la cantidad de fosfato es inferior al 0,01% en peso.

5 Tal y como se usa en la presente memoria, el término "carece de fósforo" o "carece sustancialmente de fósforo" se refiere a una composición, mezcla o ingrediente que no contiene fósforo o un compuesto que contiene fósforo o al que no se ha añadido fósforo o un compuesto que contiene fósforo. Si estuviera presente fósforo o un compuesto que contiene fósforo a través de la contaminación de una composición, mezcla o ingredientes que carecen de fósforo, la cantidad de fósforo debería ser inferior al 1,0% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad de fósforo es inferior al 0,5% en peso. En otras realizaciones, la cantidad de fósforo es inferior al 0,1% en peso. En aún otras realizaciones más, la cantidad de fósforo es inferior al 0,01% en peso.

10 "Limpieza" significa realizar o ayudar a remover residuos, blanquear, reducir la población microbiana o una combinación de los mismos.

15 Tal y como se usa en la presente memoria, el término "utensilios" se refiere a ítems tales como utensilios para comer y cocinar y otras superficies duras tales como duchas, fregaderos, inodoros, bañeras, encimeras, ventanas, espejos, vehículos de transporte y suelos. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "lavado de utensilios" se refiere al lavado, limpieza o aclarado de utensilios.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "superficie dura" incluye duchas, fregaderos, inodoros, inodoros, bañeras, encimeras, ventanas, espejos, vehículos de transporte, suelos.

20 Tal y como se usa en la presente memoria, la frase "superficie de atención médica" se refiere a la superficie de un instrumento, un dispositivo, un carrito, una jaula, un mueble, una estructura, un edificio, que se emplea como parte de una actividad de atención médica. Los ejemplos de superficies de atención médica incluyen superficies de instrumentos médicos o dentales, de dispositivos médicos o dentales, de autoclaves y esterilizadores, de aparatos electrónicos empleados para monitorizar la salud del paciente y de suelos, paredes o accesorios de estructuras en las que se brinda atención médica. Las superficies de atención médica se encuentran en hospitales, quirófanos, enfermerías, salas de parto, morgues y salas de diagnóstico clínico. Estas superficies pueden ser aquellas tipificadas como "superficies duras" (tales como paredes, suelos, bacinillas, etc.), o superficies de tela, p. ej., superficies tejidas, hiladas y no tejidas (tales como prendas quirúrgicas, cortinas, ropa blanca, vendas, etc.), o equipo para el cuidado del paciente (tales como respiradores, equipo de diagnóstico, derivaciones, instrumentos de examinación, sillas de ruedas, camas, etc.), o equipo quirúrgico y de diagnóstico. Las superficies de atención médica incluyen artículos y superficies empleadas para la atención médica de animales.

30 Tal y como se usa en la presente memoria, el término "instrumento" se refiere a los diversos instrumentos o dispositivos médicos o dentales que pueden beneficiarse de la limpieza usando agua tratada según los métodos de la presente invención.

35 Tal y como se usa en la presente memoria, las frases "instrumento médico", "instrumento dental", "dispositivo médico", "dispositivo dental", "equipo médico" o "equipo dental" se refieren a instrumentos, dispositivos, herramientas, sistemas, aparatos y equipos usados en medicina u odontología. Dichos instrumentos, dispositivos y equipos pueden esterilizarse en frío, empaparse o lavarse y luego esterilizarse con calor, o beneficiarse de otro modo de la limpieza usando agua tratada según los métodos de la presente invención. Estos diversos instrumentos, dispositivos y equipos incluyen, pero no están limitados a: instrumentos de diagnóstico, bandejas, cubetas, soportes, bastidores, fórceps, tijeras, cizallas, sierras (p. ej., sierras para huesos y sus cuchillas), hemostatos, cuchillos, cinceles, fórceps, limas, alicates, taladros, brocas, escofinas, escalpelos, separadores, trituradores, elevadores, pinzas, portaagujas, soportes, grapas, ganchos, gubias, legras, retractores, enderezadores, punzones, extractores, curetas, queratomos, espátulas, expresores, agujas de punción, dilatadores, jaulas, utensilios de vidrio, tubos, catéteres, cánulas, tapones, endoprótesis, aparatos de exploración (p. ej., endoscopios, estetoscopios y artroscopios) y equipo relacionado, o combinaciones de los mismos.

45 Tal y como se usa en la presente memoria, una composición de limpieza sólida se refiere a una composición de limpieza en la forma de un sólido tal como un polvo, una escama, un gránulo, un pélet, un comprimido, una pastilla, un disco, una briqueta, un ladrillo, un bloque sólido, una dosis unitaria, u otra forma sólida conocida por los expertos en la técnica. El término "sólido" se refiere al estado de la composición de detergente en las condiciones de almacenamiento y uso previstas de la composición de detergente sólida. En general, se espera que la composición de detergente permanezca en forma sólida cuando se exponga a temperaturas de hasta 37,7 °C (100 °F) y más de 50 48,9 °C (120 °F).

55 Por el término "sólido" tal y como se usa para describir la composición procesada, se entiende que significa que la composición endurecida no fluirá perceptiblemente y mantendrá sustancialmente su forma bajo tensión o presión moderada o mera gravedad, como, por ejemplo, la forma de un molde cuando se retira del molde, la forma de un artículo tal como se forma tras la extrusión de un extrusor. El grado de dureza de la composición sólida puede variar desde la de un bloque sólido fusionado que es relativamente denso y duro, por ejemplo, como el hormigón, hasta una consistencia caracterizada por ser maleable y similar a una esponja, similar al material de calafateo.

Tal y como se usa en la presente memoria, "porcentaje en peso (% en peso)", "porcentaje en peso", "% en peso" y similares son sinónimos que se refieren a la concentración de una sustancia como el peso de esa sustancia dividido por el peso total de la composición y multiplicado por 100.

### Composiciones y métodos de uso

5 La presente invención se refiere a métodos de limpieza que usan un compuesto de magnesio soluble en agua. En algunas realizaciones, las composiciones de limpieza que comprenden el ion de dureza  $Mg^{2+}$  pueden tener efectos beneficiosos en la reducción de ciertos efectos perjudiciales del agua dura. Inesperadamente, en una realización, una composición de agua y el ion de dureza  $Mg^{2+}$  funcionó tan bien como un agente quelante o secuestrante convencional (tripolifosfato de sodio (STPP)) para prevenir la precipitación de sales de calcio. Las composiciones y métodos incluyen sal de magnesio soluble en agua como un sustituto o sustitución parcial de un coadyuvante, agente quelante, secuestrante o agente de umbral.

10 En algunas realizaciones, la composición de limpieza carece, o carece sustancialmente de secuestrante, agente quelante o agente de umbral añadido. En una realización, la composición acuosa incluye menos del 1% en peso de fósforo y/o menos del 1% en peso de fosfato. Las composiciones de limpieza convencionales incluyen agentes quelantes para reducir los problemas causados por los iones de dureza del agua. Las presentes composiciones, inesperadamente, incluyen una sal soluble en agua del ion de dureza magnesio para reducir los problemas causados por el agua dura.

15 Las composiciones de limpieza usadas en el método de la presente invención que comprenden sales de magnesio solubles en agua proporcionan iones de magnesio en proporciones predefinidas respecto a los iones de calcio en el agua. Las composiciones se pueden usar ventajosamente para reducir las incrustaciones de cal, el aclarado, la limpieza de superficies duras, el lavado de utensilios. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención proporcionan ion de magnesio en una cantidad molar igual a o en exceso sobre una cantidad molar de ion de calcio. En algunas realizaciones, el ion de magnesio y el ion de calcio pueden estar en una relación molar de 1:1 o la composición puede incluir una mayor cantidad de ion de magnesio. En otras realizaciones, el ion de magnesio y el ion de calcio pueden estar en una relación molar de 1,5:1 hasta 6:1.

20 En otras realizaciones, las composiciones de limpieza comprenden sal de magnesio soluble en agua que incluye un anión de una sal de calcio soluble en agua. Se ha encontrado que dichas composiciones son más efectivas que una sal de magnesio con un anión de una sal de calcio insoluble en agua, cuando se usan para reducir las incrustaciones de cal, aclarado, limpieza de superficies duras, lavado de utensilios. El sulfato forma una sal soluble en agua con magnesio, pero su sal de calcio es escasamente soluble en agua. En algunas realizaciones, los aniones que forman sales solubles en agua tanto con ion de magnesio como con ion de calcio incluyen cloruro y acetato. En algunas realizaciones, la sal de magnesio soluble en agua incluye un anión que forma una sal de calcio insoluble; y la composición acuosa, al diluirse para su uso, incluye ion de magnesio en una cantidad molar igual a o mayor que dos veces la cantidad molar de ion de calcio.

25 En algunas realizaciones, las composiciones carecen de una cantidad efectiva o carecen sustancialmente de, por ejemplo, agente quelante, secuestrante, coadyuvante y agente de umbral. En otras realizaciones, las composiciones pueden contener tensioactivos y agentes laminadores y mezclas de los mismos.

30 La composición acuosa puede incluir cualquiera de una variedad de componentes adicionales útiles en composiciones de limpieza. Algunos de estos componentes se describen en esta solicitud. En una realización, la composición acuosa también incluye adyuvantes estéticos tales como tintes y fragancias, antimicrobianos, lejía, agente reductor, tensioactivo.

35 En algunas realizaciones, las composiciones de limpieza comprenden sal de magnesio soluble en agua, fuente de alcalinidad, agua, tensioactivo; y opcionalmente carecen sustancialmente de agentes quelantes y de umbral. En una realización, esta composición de limpieza incluye de 1 a 60% en peso de sal de magnesio soluble en agua; 0 a 60% en peso de fuente de alcalinidad; 0 a 90% en peso de agua; 0 a 20% en peso de tensioactivo; opcionalmente de 0 a 7% en peso de agente quelante o de umbral.

40 Dicha composición puede incluir, por ejemplo, sal de magnesio soluble en agua, compuesto de magnesio insoluble en agua, fuente de alcalinidad y agua. En una realización, esta composición de limpieza incluye de 1 a 60% en peso de sal de magnesio soluble en agua; 0 a 30% en peso de compuesto de magnesio insoluble en agua; 0 a 60% en peso de fuente de alcalinidad; 0 a 90% en peso de agua. La composición puede carecer sustancialmente o carecer de agente quelante.

45 La composición puede incluir compuesto de magnesio en una proporción predeterminada respecto al calcio en el agua. El compuesto de magnesio puede ser una sal de magnesio soluble en agua que incluye un anión que preferiblemente forma una sal soluble en agua con calcio. Los aniones que forman sales solubles en agua tanto con el ion de magnesio como con el ion de calcio incluyen cloruro y acetato. El sulfato forma una sal soluble en agua con magnesio, pero su sal de calcio es insoluble en agua. La composición puede carecer de una cantidad efectiva o carecer sustancialmente de, por ejemplo, agente quelante, secuestrante, coadyuvante, agente de umbral, tensioactivo y agente laminador.

**Composición de lavado de utensilios**

La composición de limpieza que comprende sal de magnesio soluble en agua es una composición de lavado de utensilios. La Tabla 1 describe los ingredientes para composiciones adecuadas para el lavado de utensilios que incluyen sal de magnesio soluble en agua.

5 **Tabla 1 - Composiciones de lavado de utensilios**

Ingrediente	Composición de lavado de utensilios 1 (% en peso)	Composición de lavado de utensilios 2 (% en peso)
Sal de magnesio soluble en agua	1-60	5-50
fuerza alcalina	0-60	10-50
tensioactivo	0-20	0,5-15
agente blanqueador	0-40	1-20
agente de relleno	0-20	3-15
agente desespumante	0-3	0,1-2
agente de antideposición	0-10	1-5
agente estabilizante	0-15	2-10
dispersante	0-15	2-9
enzima	0-10	1-5
agua	0-90	
Sal de magnesio soluble en agua	1-60	5-50
fuerza alcalina	0-60	10-50
tensioactivo	0-20	0,5-15
agente blanqueador	0-40	1-20
agente de relleno	0-20	3-15
agente desespumante	0-3	0,1-2
agente antideposición	0-10	1-5
agente estabilizante	0-15	2-10
dispersante	0-15	2-9
enzima	0-10	1-5
agua	0-90	

En algunas realizaciones, la composición de detergente de lavado de utensilios incluye un agente de limpieza, una fuerza alcalina y sal de magnesio soluble en agua. El agente de limpieza puede comprender una cantidad detergente de un tensioactivo. La fuerza alcalina se proporciona en una cantidad efectiva para proporcionar una composición de uso que tiene un pH de 8 a 10 cuando se mide a una concentración de 0,5% en peso. La composición detergente de lavado de utensilios puede formularse para combinarse con agua de dilución en una relación de dilución de agua de dilución a composición de detergente de al menos 20:1. La composición de lavado de utensilios antes de la dilución para proporcionar la composición de uso puede referirse como concentrado de la composición de lavado de utensilios o más simplemente como el concentrado. El concentrado se puede proporcionar en varias formas, incluyendo como un líquido o como un sólido. Las pastas y geles pueden considerarse tipos de líquidos. Los polvos, aglomerados, gránulos, comprimidos y bloques pueden considerarse tipos de sólidos.

La composición para el lavado de utensilios puede estar disponible para la limpieza de entornos distintos del interior de una máquina automática de lavado de vajillas o lavado de utensilios. Por ejemplo, la composición se puede usar como limpiador de ollas y sartenes para limpiar vasos, platos, etc. en un fregadero.

20

### Composiciones de limpieza sólidas

En algunas realizaciones, la composición de limpieza que incluye sal de magnesio soluble en agua puede ser una composición de limpieza sólida. La Tabla 3 describe los ingredientes para composiciones de limpieza sólidas que incluyen sal de magnesio soluble en agua.

5 **Tabla 3- Composiciones de limpieza sólidas**

Ingrediente	Composición de limpieza sólida 1 (% en peso)	Composición de limpieza sólida 2 (% en peso)
Sal de magnesio soluble en agua	0-60	5-50
Tensioactivo	0-40	1-20
agente solidificante	0-80	0-60
hidróxido de sodio	0-60	30-40
carbonato de metal alcalino	0-60	30-55
agua	0-50	0,1-30
agente de unión	10-80	1-40

### Sales de magnesio solubles en agua

10 Los compuestos de magnesio solubles en agua adecuados incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en acetato de magnesio, benzoato de magnesio, bromuro de magnesio, bromato de magnesio, clorato de magnesio, cloruro de magnesio, cromato de magnesio, citrato de magnesio, formato de magnesio, hexafluorosilicato de magnesio, yodato de magnesio, yoduro de magnesio, lactato de magnesio, molibdato de magnesio, nitrato de magnesio, perclorato de magnesio, fosfinato de magnesio, salicilato de magnesio, sulfato de magnesio, sulfito de magnesio, tiosulfato de magnesio, un hidrato de los mismos y una mezcla de los mismos. Estas sales se pueden proporcionar como sales hidratadas o sales anhidras.

15 Los compuestos de magnesio solubles en agua adecuados incluyen sales de magnesio con un anión que también forma una sal soluble con calcio. Dichas sales incluyen aquellas seleccionadas del grupo que consiste en acetato de magnesio, benzoato de magnesio, bromuro de magnesio, bromato de magnesio, clorato de magnesio, cloruro de magnesio, cromato de magnesio, formato de magnesio, yoduro de magnesio, lactato de magnesio, nitrato de magnesio, perclorato de magnesio, fosfinato de magnesio, salicilato de magnesio, un hidrato de los mismos, y una mezcla de los mismos. Estas sales se pueden proporcionar como sales hidratadas o sales anhidras.

20 Los compuestos de magnesio solubles en agua aprobados como GRAS para contacto directo con alimentos incluyen cloruro de magnesio y sulfato de magnesio.

### Fuente de alcalinidad

25 Las composiciones comprenden además una o más fuentes alcalinas. La fuente alcalina se puede seleccionar de modo que mejore la limpieza de un artículo y mejore el rendimiento en la eliminación de residuos de la composición. En general, una cantidad efectiva de una o más fuentes alcalinas debe considerarse como una cantidad que proporciona una composición de uso que tiene un pH de 8 a 10. Cuando la composición de uso tiene un pH de entre 8 10, puede considerarse ligeramente alcalina, y cuando el pH es mayor de 12, la composición de uso puede considerarse cáustica. En general, es deseable proporcionar la composición de uso como una composición de limpieza ligeramente alcalina, ya que se considera que es más segura que las composiciones de uso con base cáustica.

30 La composición de limpieza puede incluir un carbonato de metal alcalino y/o un hidróxido de metal alcalino como fuente alcalina adecuada. Los carbonatos de metales adecuados que pueden usarse incluyen, por ejemplo, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de litio, sesquicarbonato de sodio, sesquicarbonato de potasio, sesquicarbonato de litio y combinaciones de los mismos. Los hidróxidos de metales alcalinos adecuados que pueden usarse incluyen, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de litio hidróxido de potasio y combinaciones de los mismos. Se puede añadir un hidróxido de metal alcalino a la composición en la forma de perlas sólidas, disuelto en una disolución acuosa, o una combinación de las mismas. Los hidróxidos de metal alcalino están disponibles comercialmente como un sólido en la forma de sólidos en perlas o perlas que tienen una mezcla de tamaños de partículas que varían de 12-100 en tamaño de malla de EE.UU. o como una disolución acuosa, como, por ejemplo, como una disolución al 50% en peso y al 73% en peso.

40 En algunas realizaciones, las composiciones comprenden una fuente alcalina en una cantidad de al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, o al menos 15% en peso. Las composiciones de limpieza pueden incluir de 10 a 95%

en peso, de 20 a 75% en peso, o de 25 a 65% en peso de una fuente de alcalinidad. Debe entenderse que todos los rangos y valores entre estos rangos y valores están englobados por la presente invención.

En algunas realizaciones, la fuente alcalina se puede proporcionar en una cantidad inferior al 60% en peso. Además, la fuente alcalina se puede proporcionar a un nivel inferior al 40% en peso, inferior al 30% en peso, o inferior al 20% en peso.

#### **Fuentes secundarias de alcalinidad**

Las composiciones de la presente invención también pueden incluir una fuente alcalina secundaria separada de la fuente de alcalinidad discutida anteriormente. La fuente secundaria alcalina puede comprender del 0 al 75% en peso, del 0,1 al 70% en peso, del 1 al 25% en peso, del 20 al 60% en peso, o del 30 al 70% en peso de la composición total.

Las fuentes secundarias de alcalinidad pueden incluir, por ejemplo, fuentes de alcalinidad inorgánica, tales como un hidróxido o silicato de metal alcalino. Los hidróxidos de metales alcalinos adecuados incluyen, por ejemplo, hidróxido de sodio, potasio o litio. Se puede añadir un hidróxido de metal alcalino a la composición en una variedad de formas sólidas, que incluyen, por ejemplo, en la forma de perlas sólidas, disueltas en una disolución acuosa, o una combinación de los mismos. Los ejemplos de silicatos de metal alcalino útiles incluyen silicato de sodio, potasio o litio (con una relación  $M_2O:SiO_2$  de 1:1,8 a 5:1, donde M representa un metal alcalino) o metasilicato.

Otras fuentes de alcalinidad incluyen: un borato de metal tal como borato de sodio o potasio; etanolaminas y aminas; y otras fuentes alcalinas similares.

#### **Coadyuvante**

En algunas realizaciones, las composiciones comprenden 0 a 5% en peso, 0 a 4% en peso, o 0 a 2% en peso de un coadyuvante. En otras realizaciones, las composiciones carecen sustancialmente de un coadyuvante. Si se incluye un coadyuvante en la presente composición de limpieza, es un coadyuvante que tiene una constante de quelación más alta para el calcio frente a la de magnesio. Zeolita 3A es un ejemplo de este tipo de coadyuvante. Un propósito de dicho coadyuvante puede ser aumentar la relación molar de Mg/Ca en la disolución de uso. Esto puede reducir la cantidad de compuesto de magnesio usado como un ingrediente en la composición sólida.

#### **Agente de umbral**

En algunas realizaciones, las composiciones comprenden 0 a 5% en peso, 0 a 4% en peso, o 0 a 2% en peso de un agente de umbral. En otras realizaciones, las composiciones de la presente invención carecen sustancialmente de un agente de umbral. Si se incluye un agente de umbral en la presente composición de limpieza, se prefiere que sea un agente de umbral, que inhibe o inhibe en mayor medida el crecimiento de cristales de la forma de calcita del carbonato de calcio y no la forma de aragonita del carbonato de calcio.

#### **Agente quelante o secuestrante**

La presente composición puede carecer sustancialmente de agente secuestrante o quelante añadido o, incluso, carecer de agente secuestrante o quelante añadido. Los agentes quelantes o secuestrantes incluyen fosfonatos, fosfatos, aminocarboxilatos, policarboxilatos.

Una cantidad inefectiva de agente quelante o secuestrante variará con la dureza del agua y la tasa de dilución de un concentrado. En una realización, para agua dura de 17 granos, una cantidad inefectiva de un agente quelante o secuestrante en una composición de uso puede ser inferior al 15% en peso. Esto se basa en un detergente usado a una concentración de 1000 ppm y STPP como agente quelante/secuestrante. Este STPP al 15% en peso quelaría el 25% de los iones de dureza presentes. Un experto en la técnica se dará cuenta de que el nivel efectivo de un agente quelante o secuestrante dependerá de la estructura química del compuesto y de la tasa de dilución de la formulación que lo contiene.

Un concentrado de lavado de utensilios típico se diluye de 500 veces a 2000 veces, lo que produce una cantidad inefectiva de un agente quelante o secuestrante en un concentrado de menos del 15% en peso. En una realización, la cantidad inefectiva es inferior al 5% en peso. En una realización, la cantidad inefectiva es inferior al 1% en peso.

#### **Agua**

Tal y como se usa en la presente memoria con respecto a los ingredientes de las presentes composiciones, agua se refiere a agua potable como se obtiene de un sistema de agua municipal o privado, p. ej., un suministro de agua público o un pozo. El agua puede ser agua dura, agua de la ciudad, agua de pozo, agua suministrada por un sistema de agua municipal, agua suministrada por un sistema de agua privado, agua tratada o agua directamente del sistema o pozo. En una realización, el presente método emplea agua que no fue tratada con un lecho de ablandador de agua polimérico como el que se usa hoy en día y que requiere una regeneración periódica con cloruro de sodio para funcionar. En general, agua dura se refiere a agua que tiene un nivel de iones de calcio y magnesio en exceso de 100 ppm. A menudo, la relación molar de calcio a magnesio en agua dura es de 2:1 o 3:1. Aunque la mayoría de los lugares tienen agua dura, la dureza del agua tiende a variar de un lugar a otro.

**Tensioactivos orgánicos o agentes de limpieza**

La composición usada incluye al menos un agente de limpieza que es un tensioactivo o un sistema de tensioactivos. Se puede usar una variedad de tensioactivos en una composición de limpieza, incluidos los tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y zwitteriónicos, que están disponibles comercialmente en varias fuentes. Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen tensioactivos no iónicos de baja espumación. Para una discusión de los tensioactivos, véase Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, tercera edición, volumen 8, páginas 900-912.

Los tensioactivos no iónicos son útiles en las presentes composiciones sólidas, incluyen aquellos que tienen un polímero de óxido de polialquileno como una parte de la molécula de tensioactivo. Dichos tensioactivos no iónicos incluyen, por ejemplo, éteres de polietileno y/o polipropileno glicol con extremo protegido con cloro, bencilo, metilo, etilo, propilo, butilo y otros alquilos similares de alcoholes grasos; no iónicos que carecen de óxido de polialquileno tales como poliglicósidos de alquilo; ésteres de sorbitán y sacarosa y sus etoxilatos; etilendiamina alcoxilada; ésteres de ácido carboxílico tales como ésteres de glicerol, ésteres de polioxietileno, ésteres etoxilados y glicólicos de ácidos grasos; amidas carboxílicas tales como condensados de dietanolamina, condensados de monoalcanolamina, amidas de ácido graso de polioxietileno; y aminas etoxiladas y éter aminas disponibles comercialmente en Tomah Corporation y otros compuestos no iónicos similares. También se pueden usar tensioactivos de silicona tales como ABIL B8852 (Goldschmidt).

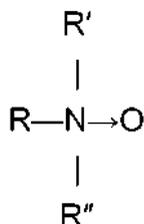
Los tensioactivos no iónicos adecuados adicionales que tienen una parte de polímero de óxido de polialquileno incluyen tensioactivos no iónicos de etoxilatos de alcohol C6-C24 (p. ej., etoxilatos de alcohol C6-C14) que tienen 1 a 20 grupos de óxido de etileno (p. ej., 9 a 20 grupos de óxido de etileno); etoxilatos de alquifenol C6-C24 (p. ej., etoxilatos de alquifenol C8-C10) que tienen de 1 a 100 grupos de óxido de etileno (p. ej., 12 a 20 grupos de óxido de etileno); alquilpoliglicósidos C6-C24 (p. ej., alquilpoliglicósidos C6-C20) que tienen 1 a 20 grupos glicósidos (p. ej., 9 a 20 grupos glicósidos); etoxilatos, propoxilatos o glicéridos del éster de ácido graso C6-C24; y mono o dialcanolamidas C4-C24.

Los alcoxilatos de alcohol específicos incluyen propoxilatos de etoxilato de alcohol, propoxilatos de alcohol, propoxilatos de etoxilato de alcohol, butoxilatos de etoxilato de alcohol; etoxilato de nonilfenol, éteres de polioxietilenglicol y similares; y copolímeros de bloque de óxido de polialquileno que incluyen un copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, tales como los disponibles comercialmente bajo la marca registrada PLURONIC (BASF Wyandotte).

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen tensioactivos no iónicos de baja espumación. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos de baja espumación adecuados incluyen etoxilatos secundarios, tales como los vendidos con el nombre comercial TERGITOL™, tal como TERGITOL™ 15-S-7 (Union Carbide), Tergitol 15-S-3, Tergitol 15-S-9 y similares. Otras clases adecuadas de tensioactivo no iónico de baja espumación incluyen derivados de polioxialquileno con extremo protegido con alquilo o bencilo y copolímeros de polioxietileno/polioxipropileno.

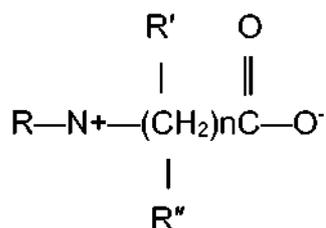
Un agente tensioactivo no iónico útil para usar como un desespumante es el nonilfenol que tiene un promedio de 12 moles de óxido de etileno condensado sobre el mismo, teniendo los extremos protegidos con una parte hidrófoba que comprende un promedio de 30 moles de óxido de propileno. Los desespumantes que contienen silicio también son bien conocidos y pueden emplearse en las composiciones y métodos de la presente invención.

Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen compuestos de óxido de amina que tienen la fórmula:



en donde R, R', R'' y R''' son cada uno un grupo alquilo, arilo o aralquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos P, O, S o N.

Otra clase de tensioactivos anfóteros adecuados incluye compuestos de betaína que tienen la fórmula:



en la que R, R', R'' y R''' son cada uno un grupo alquilo, arilo o aralquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos P, O, S o N, y n es 1 a 10.

5 Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos de grado alimenticio, ácidos alquilbenceno sulfónicos lineales y sus sales, y derivados de óxido de etileno/óxido de propileno vendidos bajo el nombre comercial Pluronic™. Los tensioactivos adecuados incluyen aquellos que son compatibles como un aditivo o sustancia alimenticia indirecta o directa; especialmente aquellos descritos en el Código de Regulaciones Federales (CFR), Título 21 - Alimentos y Medicamentos, partes 170 a 186 (que se incorpora en la presente memoria como referencia).

10 Los tensioactivos aniónicos adecuados para las presentes composiciones de limpieza incluyen, por ejemplo, carboxilatos tales como alquilcarboxilatos (sales de ácido carboxílico) y poli-alcoxicarboxilatos, carboxilatos de etoxilato de alcohol, carboxilatos de etoxilato de nonilfenol; sulfonatos tales como alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, alquilarilsulfonatos, ésteres de ácidos grasos sulfonados; sulfatos tales como alcoholes sulfatados, etoxilatos de alcohol sulfatados, alquilfenoles sulfatados, alquilsulfatos, sulfosuccinatos, alquiléter sulfatos; y ésteres de fosfato tales como ésteres de alquilfosfato. Los aniónicos adecuados incluyen alquilarilsulfonato de sodio, sulfonato de alfaolefina y sulfatos de alcohol graso. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados incluyen ácido dodecilbenceno sulfónico de sodio, lauriléter-7 sulfato de potasio y tetradecenil sulfonato de sodio.

El tensioactivo puede estar presente en cantidades de >0 a 20% en peso, 0,1 a 10% en peso, 0,2 a 5% en peso.

#### **Ingredientes adicionales**

20 En algunas realizaciones, la composición comprende además un ingrediente adicional. Los ingredientes adicionales adecuados para el uso con las composiciones incluyen, pero no están limitados a, polímeros deteritivos, composiciones de abrillantador, suavizantes, fuente de acidez, agente anticorrosión, relleno de detergente, desespumante, agente anti-redeposición, antimicrobiano, agente de mejora estética, p. ej., colorante, odorante, perfume, abrillantador óptico, composición lubricante, agente blanqueador, enzima, agente efervescente, activador para la fuente de alcalinidad, sal de calcio y/u otros de dichos aditivos o ingredientes funcionales.

25 El ingrediente o ingredientes adicionales variarán según el tipo de composición que se está fabricando y el uso final previsto de la composición. En algunas realizaciones, la composición incluye como un aditivo uno o más de enzimas de limpieza, polímeros deteritivos, antimicrobianos, activadores para la fuente de alcalinidad, o mezclas de los mismos.

#### **Modificador de pH**

30 El modificador de pH puede ser una fuente orgánica o inorgánica de alcalinidad o un agente de tamponamiento de pH. Los ejemplos no limitativos incluyen los hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, alcanolaminas, sales de ácidos orgánicos débiles, etc. Los modificadores de pH adecuados incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de litio, carbonato de potasio, carbonato de calcio (en forma de aragonita), y mezclas de los mismos. Los modificadores de pH adecuados incluyen acetato, formato, gluconato. Los modificadores de pH adecuados tienen una capacidad de secuestro de calcio solo débil o nula en el pH de la disolución de uso.

El modificador de pH puede estar presente en cantidades de 0 a 60% en peso, ,5 a 25% en peso, 1 a 20% en peso,

#### **Auxiliar de procesamiento**

40 Los auxiliares de procesamiento son materiales que aumentan el proceso de producción de la composición de detergente. Pueden servir como agentes de secado, modificar la tasa de solidificación, alterar la transferencia de agua de hidratación en la fórmula o incluso actuar como la propia matriz de solidificación. Los auxiliares de procesamiento pueden tener alguna superposición con otras funcionalidades en la fórmula. Los ejemplos no limitativos incluyen sílice, silicatos de metal alcalino, urea, polietilenglicoles, tensioactivos sólidos, carbonato de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, hidróxido de sodio, agua, etc. El auxiliar o auxiliares de procesamiento que es adecuado variará, por supuesto, con el procedimiento de fabricación y la composición de detergente específica.

45 El auxiliar de procesamiento puede estar presente en cantidades de 1 a 70% en peso, 2 a 50% en peso, 3 a 30% en peso.

**Compuestos de oxígeno activo**

El compuesto de oxígeno activo actúa para proporcionar una fuente de oxígeno activo, pero también puede actuar para formar al menos una parte del agente de solidificación. Un compuesto de oxígeno activo puede ser inorgánico u orgánico, o puede ser una mezcla de los mismos. Algunos ejemplos de compuestos de oxígeno activo incluyen compuestos de peroxígeno y aductos de compuesto de peroxígeno que son adecuados para uso en la formación del agente de unión.

Muchos compuestos de oxígeno activo son compuestos de peroxígeno. Se puede usar cualquier compuesto de peroxígeno generalmente conocido y que pueda funcionar, por ejemplo, como parte del agente de unión. Los ejemplos de compuestos de peroxígeno adecuados incluyen compuestos de peroxígeno inorgánicos y orgánicos, o mezclas de los mismos.

El compuesto de oxígeno activo puede estar en la presente composición sólida en cantidades de 0 a 25% en peso de compuestos de peroxígeno, y aductos de compuestos de peroxígeno, 2 a 15% en peso de compuestos de peroxígeno y aductos de compuestos de peroxígeno, o 5% en peso a 12% en peso de compuestos de peroxígeno y aductos de compuestos de peroxígeno.

**15 Compuesto de oxígeno activo inorgánico**

Los ejemplos de compuestos de oxígeno activo inorgánico incluyen los siguientes tipos de compuestos o fuentes de estos compuestos, o sales de metal alcalino que incluyen estos tipos de compuestos, o formando un aducto con ellos: peróxido de hidrógeno; compuestos de oxígeno activo del grupo 1 (IA), por ejemplo, peróxido de litio, peróxido de sodio; compuestos de oxígeno activo del grupo 2 (IIA), por ejemplo, peróxido de magnesio, peróxido de calcio, peróxido de estroncio, peróxido de bario; compuestos de oxígeno activo del grupo 12 (IIB), por ejemplo, peróxido de zinc, compuestos de oxígeno activo del grupo 13 (IIIA), por ejemplo, compuestos de boro, tales como perboratos, por ejemplo, hexahidrato de perborato de sodio de la fórmula  $\text{Na}_2[\text{Br}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (también llamado tetrahidrato de perborato de sodio y anteriormente escrito como  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); tetrahidrato de peroxiborato de sodio de la fórmula  $\text{Na}_2\text{Br}_2(\text{O}_2)_2[(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (también llamado trihidrato de perborato de sodio, y anteriormente escrito como  $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); peroxiborato de sodio de la fórmula  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$  (también llamado monohidrato de perborato de sodio y anteriormente escrito como  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); y similares; p. ej., perborato; compuestos de oxígeno activo del grupo 14 (IVA), por ejemplo, persilicatos y peroxicarbonatos, que también se llaman percarbonatos, tales como persilicatos o peroxicarbonatos de metales alcalinos; y similares; p. ej., percarbonato, p. ej., persilicato; compuestos de oxígeno activo del grupo 15 (VA), por ejemplo ácido peroxinitroso y sus sales; ácidos peroxifosfóricos y sus sales, por ejemplo, perfosfatos; y similares; p. ej., perfosfato; compuestos de oxígeno activo del grupo 16 (VIA), por ejemplo, ácidos peroxisulfúricos y sus sales, tales como ácidos peroximonosulfúrico y peroxidisulfúricos, y sus sales, tales como persulfatos, por ejemplo, persulfato de sodio; y similares; p. ej., persulfato; compuestos activos de oxígeno del grupo VIIa tales como peroxydato de sodio, perclorato de potasio.

Otros compuestos de oxígeno inorgánicos activos pueden incluir peróxidos de metales de transición; y otros compuestos de peroxígeno de este tipo, y mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, los métodos de la presente invención emplean algunos de los compuestos de oxígeno activo inorgánico enumerados anteriormente. Los compuestos de oxígeno activo inorgánicos adecuados incluyen peróxido de hidrógeno, aducto de peróxido de hidrógeno, compuestos de oxígeno activo del grupo IIIA, compuesto de oxígeno activo del grupo VIA, compuesto de oxígeno activo del grupo VA, compuesto de oxígeno activo del grupo VIIA, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de dichos compuestos de oxígeno activo inorgánicos incluyen percarbonato, perborato, persulfato, perfosfato, persilicato o mezclas de los mismos. El peróxido de hidrógeno presenta un ejemplo de un compuesto de oxígeno activo inorgánico. El peróxido de hidrógeno se puede formular como una mezcla de peróxido de hidrógeno y agua, p. ej., como peróxido de hidrógeno líquido en una disolución acuosa. La mezcla de disolución puede incluir 5 a 40% en peso de peróxido de hidrógeno o 5 a 50% en peso de peróxido de hidrógeno.

En una realización, los compuestos de oxígeno activo inorgánicos incluyen aducto de peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, los compuestos de oxígeno activo inorgánicos pueden incluir peróxido de hidrógeno, aducto de peróxido de hidrógeno, o mezclas de los mismos. Cualquiera de una variedad de aductos de peróxido de hidrógeno es adecuado para uso en las presentes composiciones y métodos. Por ejemplo, los aductos de peróxido de hidrógeno adecuados incluyen sal percarbonato, peróxido de urea, borato de peracetilo, un aducto de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y polivinil pirrolidona, percarbonato de sodio, percarbonato de potasio, mezclas de los mismos. Los aductos de peróxido de hidrógeno adecuados incluyen sal percarbonato, peróxido de urea, borato de peracetilo, y un aducto de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y polivinil pirrolidona, o mezclas de los mismos. Los aductos de peróxido de hidrógeno adecuados incluyen percarbonato de sodio, percarbonato de potasio, o mezclas de los mismos, p. ej., percarbonato de sodio.

**Compuesto de oxígeno activo orgánico**

Se puede emplear cualquiera de una variedad de compuestos de oxígeno activo orgánicos en las composiciones y métodos de la presente invención. Por ejemplo, el compuesto de oxígeno activo orgánico puede ser un ácido peroxicarboxílico, tal como un ácido mono o diperoxicarboxílico, una sal de metal alcalino que incluye estos tipos de compuestos, o un aducto de dicho compuesto. Los ácidos peroxicarboxílicos adecuados incluyen ácido

peroxicarboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, sal de ácido peroxicarboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, éster de ácido peroxicarboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, ácido diperoxicarboxílico, sal de ácido diperoxicarboxílico, éster de ácido diperoxicarboxílico, o mezclas de los mismos.

5 Los ácidos peroxicarboxílicos adecuados incluyen ácido peroxicarboxílico alifático C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, sal del ácido peroxicarboxílico alifático C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éster del ácido peroxicarboxílico alifático C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, o mezclas de los mismos; p. ej., sal de o aducto de ácido peroxiacético; p. ej., borato de peroxiacetilo. Los ácidos diperoxicarboxílicos adecuados incluyen ácido diperoxicarboxílico alifático C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, sal de ácido diperoxicarboxílico alifático C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, o éster de ácido diperoxicarboxílico alifático C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, o mezclas de los mismos; p. ej., una sal de sodio de ácido perglutárico, de ácido persuccínico, de ácido peradípico, o mezclas de los mismos.

10 Los compuestos de oxígeno activo orgánicos incluyen otros ácidos que incluyen un resto orgánico. Los compuestos de oxígeno activo orgánicos adecuados incluyen ácidos perfosfónicos, sales de ácido perfosfónico, ésteres de ácido perfosfónico, o mezclas o combinaciones de los mismos.

#### **Aductos de compuestos de oxígeno activo**

15 Los aductos de compuestos de oxígeno activos incluyen cualquier conocido en general y que puede funcionar, por ejemplo, como una fuente de oxígeno activo y como parte de la composición solidificada. Los aductos de peróxido de hidrógeno, o peroxihidratos, son adecuados. Algunos ejemplos de fuentes de aductos de alcalinidad incluyen los siguientes: percarbonatos de metal alcalino, por ejemplo, percarbonato de sodio (peroxihidrato de carbonato de sodio), percarbonato de potasio, percarbonato de rubidio, percarbonato de cesio; peroxihidrato de carbonato de amonio; peroxihidrato de urea, borato de peroxiacetilo; un aducto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> polivinil pirrolidona, y mezclas de cualquiera de los anteriores.

#### **20 Antimicrobianos**

25 Los agentes antimicrobianos son composiciones químicas que se pueden usar en un material funcional sólido que solo, o en combinación con otros componentes, actúan para reducir o prevenir la contaminación microbiana y el deterioro de los productos comerciales, sistemas de materiales, superficies, etc. En algunos aspectos, estos materiales se encuentran en clases específicas que incluyen compuestos fenólicos, compuestos de halógeno, compuestos de amonio cuaternario, derivados de metales, aminas, alcanol aminas, derivados de nitro, anáridos, compuestos de organoazufre y azufre-nitrógeno y compuestos misceláneos.

30 También debe entenderse que la fuente de alcalinidad usada en la formación de composiciones que incorporan la invención también actúa como agentes antimicrobianos, e incluso puede proporcionar actividad desinfectante. De hecho, en algunas realizaciones, la capacidad de la fuente de alcalinidad para actuar como un agente antimicrobiano reduce la necesidad de agentes antimicrobianos secundarios dentro de la composición. Por ejemplo, se ha demostrado que las composiciones de percarbonato proporcionan una excelente acción antimicrobiana. No obstante, algunas realizaciones incorporan agentes antimicrobianos adicionales.

35 El agente antimicrobiano dado, dependiendo de la composición química y la concentración, puede limitar simplemente la proliferación adicional de los números del microbio o puede destruir toda o una parte de la población microbiana. Los términos "microbios" y "microorganismos" se refieren típicamente a microorganismos bacterias, virus, levaduras, esporas y hongos. En uso, los agentes antimicrobianos se forman típicamente en un material funcional sólido que cuando se diluye y se dispensa, opcionalmente, por ejemplo, usando una corriente acuosa forma una composición desinfectante o sanitizante acuosa que puede ponerse en contacto con una variedad de superficies, lo que evita el crecimiento o la muerte de una parte de la población microbiana. Una reducción de tres logaritmos de la población microbiana da como resultado una composición desinfectante. El agente antimicrobiano se puede encapsular, por ejemplo, para mejorar su estabilidad.

40 Los agentes antimicrobianos comunes incluyen antimicrobianos fenólicos tales como pentaclorofenol, ortofenilfenol, un cloro-p-bencilfenol, p-cloro-m-xilenol. Los agentes antibacterianos que contienen halógeno incluyen tricloroisocianurato de sodio, dicloro isocianato de sodio (anhidro o dihidrato), complejos de yodo-poli(vinilpirrolidinona), compuestos de bromo como 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol y agentes antimicrobianos cuaternarios tales como como cloruro de benzalconio, cloruro de didecildimetilamonio, diyodocloruro de colina, tribromuro de tetrametilfosfonio. Otras composiciones antimicrobianas tales como hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina, ditiocarbamatos tales como dimetilditiocarbamato de sodio, y una variedad de otros materiales son conocidos en la técnica por sus propiedades antimicrobianas. En algunas realizaciones, un componente antimicrobiano, tal como el TAED, puede incluirse en el rango de 0,001 a 75% en peso de la composición, 0,01 a 20% en peso, o 0,05 a 10% en peso.

50 Si está presente en composiciones, el agente antimicrobiano adicional puede ser de 0,01 a 15% en peso de la composición, de 0,05 a 10% en peso, o de 0,1 a 5% en peso. En una disolución de uso, el agente antimicrobiano adicional puede ser 0,001 a 5% en peso de la composición, 0,01 a 2% en peso, o 0,05 a 0,5% en peso.

55

**Activadores**

En algunas realizaciones, la actividad antimicrobiana o la actividad blanqueadora de la composición puede aumentarse mediante la adición de un material que, cuando la composición se pone en uso, reacciona con el oxígeno activo para formar un componente activado. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se forma un perácido o una sal de perácido.

- 5 Por ejemplo, en algunas realizaciones, la tetraacetiltilen diamina puede incluirse dentro de la composición para reaccionar con el oxígeno activo y formar un perácido o una sal de perácido que actúa como un agente antimicrobiano. Otros ejemplos de activadores de oxígeno activo incluyen metales de transición y sus compuestos, compuestos que contienen un resto carboxílico, nitrilo o éster, u otros compuestos similares conocidos en el estado de la técnica. En una realización, el activador incluye tetraacetiltilen diamina; metal de transición; compuesto que incluye un resto carboxílico, nitrilo, amina o éster; o mezclas de estos.
- 10

En algunas realizaciones, un componente activador puede incluir en el rango de 0,001 a 75% en peso, 0,01 a 20% en peso, o 0,05 a 10% en peso de la composición.

En una realización, el activador para la fuente de alcalinidad se combina con el oxígeno activo para formar un agente antimicrobiano.

- 15 La composición sólida permanece típicamente estable incluso en presencia de un activador de la fuente de alcalinidad. En muchas composiciones se esperaría que reaccionara con y desestabilizara o cambiara la forma de la fuente de alcalinidad. En contraste, en una realización de la presente invención, la composición permanece sólida; no se hincha, agrieta ni se agranda como lo haría si la fuente de alcalinidad reaccionara con el activador.

- 20 En una realización, la composición incluye un bloque sólido, y un material activador para el oxígeno activo se acopla al bloque sólido. El activador se puede acoplar al bloque sólido mediante cualquiera de una variedad de métodos para acoplar una composición de limpieza sólida a otra. Por ejemplo, el activador puede estar en la forma de un sólido que está unido, fijado, pegado o de otro modo adherido al bloque sólido. Alternativamente, el activador sólido puede formarse alrededor de y revestir el bloque. A modo de ejemplo adicional, el activador sólido se puede acoplar al bloque sólido mediante el contenedor o envase para la composición de limpieza, tal como mediante una envoltura o película de plástico o retráctil.
- 25

**Materiales funcionales abrillantadores**

Los materiales funcionales de la invención pueden incluir una composición de agente de abrillantador formulada que contiene un agente humectante o laminador combinado con otros ingredientes opcionales en un sólido preparado usando el complejo de la invención. El componente de abrillantador de la presente invención puede incluir un material orgánico de baja espumación soluble o dispersable en agua capaz de reducir la tensión superficial del agua de aclarado para promover la acción de laminado y para evitar manchas o rayas causadas por las gotas de agua una vez completado el aclarado. Esto se usa a menudo en los procesos de lavado de utensilios. Dichos agentes laminadores son típicamente materiales similares a tensioactivos orgánicos que tienen un punto de enturbiamiento característico. El "punto de enturbiamiento" del agente tensioactivo de aclarado o laminador se define como la temperatura a la cual un 1 % en peso de disolución acuosa del tensioactivo se vuelve turbio cuando se calienta.

30

35

- 40 Existen dos tipos generales de ciclos de aclarado en las máquinas de lavado de utensilios comerciales, un primer tipo generalmente considerado como un ciclo de aclarado de desinfección que usa agua de aclarado a una temperatura de 82,2 °C (180 °F) o mayor. Un segundo tipo de máquinas no desinfectantes usa un aclarado no desinfectante a una temperatura más baja, típicamente a una temperatura de 51,6 °C (125 °F) o mayor. Los tensioactivos útiles en estas aplicaciones son aclarados acuosos que tienen un punto de enturbiamiento mayor que el agua de servicio caliente disponible. De acuerdo con esto, el punto de enturbiamiento útil más bajo medido para los tensioactivos de la invención es aproximadamente 40 °C. El punto de enturbiamiento también puede ser 60 °C o mayor, 70 °C o mayor, 80 °C o mayor, etc., dependiendo de la temperatura del agua caliente del lugar de uso y la temperatura y el tipo del ciclo de aclarado.

- 45 Los agentes laminadores adecuados, típicamente incluyen un compuesto de poliéter preparado a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, o una mezcla en una estructura de homopolímero o copolímero de bloques o aleatorio. Dichos compuestos de poliéter se conocen como polímeros de óxido de polialquileno, polímeros de polioxialquileno o polímeros de polialquilenglicol. Dichos agentes laminadores requieren una región de hidrofobicidad relativa y una región de hidrofiliidad relativa para proporcionar propiedades tensioactivas a la molécula. Dichos agentes laminadores tienen un peso molecular en el rango de 500 a 15.000. Se ha encontrado que ciertos tipos de abrillantadores poliméricos (PO)(EO) son útiles y contienen al menos un bloque de poli(PO) y al menos un bloque de poli(EO) en la molécula de polímero. Se pueden formar bloques adicionales de poli(EO), poli PO o regiones polimerizadas al azar en la molécula.
- 50

- 55 Los copolímeros de bloque de polioxipropileno polioxietileno particularmente útiles son aquellos que incluyen un bloque central de unidades de polioxipropileno y bloques de unidades de polioxietileno a cada lado del bloque central. Dichos polímeros tienen la fórmula que se muestra a continuación:



en donde n es un número entero de 20 a 60, cada extremo es independientemente un número entero de 10 a 130. Otro copolímero de bloque útil son los copolímeros de bloque que tienen un bloque central de unidades de polioxietileno y bloques de polioxipropileno a cada lado del bloque central. Dichos copolímeros tienen la fórmula:



5 en donde m es un número entero de 15 a 175 y cada extremo es independientemente un número entero de 10 a 30. Los materiales funcionales sólidos de la invención a menudo pueden usar un hidrótopo para ayudar a mantener la solubilidad de los agentes laminadores o humectantes. Se pueden usar hidrótopos para modificar la disolución acuosa creando una solubilidad incrementada para el material orgánico. Los hidrótopos adecuados son materiales de sulfonato aromático de bajo peso molecular tales como sulfonatos de xileno y materiales de sulfonato de óxido de dialquildifenilo.

10 En una realización, las composiciones según la presente invención proporcionan propiedades de aclarado deseables en el lavado de utensilios sin emplear un agente de aclarado separado en el ciclo de aclarado. Por ejemplo, un buen aclarado se produce al usar dichas composiciones en el ciclo de lavado cuando el aclarado emplea solo agua blanda.

15 El material funcional abrillantador puede estar en la presente composición sólida en cantidades de 0 a 75% en peso, 2 a 50% en peso, o 5% en peso a 40% en peso.

#### Agentes blanqueadores adicionales

Los agentes blanqueadores adicionales para uso en formulaciones inventivas para aclarar o blanquear un sustrato, incluyen compuestos blanqueadores capaces de liberar una especie halógena activa, tal como Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, BrO<sub>2</sub>, IO<sub>2</sub>, OCl-, - OBr- y/o, -OI-, bajo las condiciones típicas encontradas durante el proceso de limpieza. Los agentes 20 blanqueadores adecuados para uso en las presentes composiciones de limpieza incluyen, por ejemplo, compuestos que contienen cloro, tales como un clorito, un hipoclorito y cloramina. Los compuestos liberadores de halógeno adecuados incluyen los dicloroisocianuratos de metal alcalino, fosfato de trisodio clorado, los hipocloritos de metal alcalino, cloritos de metal alcalino, monocloramina y dicloroamina, y mezclas de los mismos. Las fuentes de cloro encapsuladas también se pueden usar para aumentar la estabilidad de la fuente de cloro en la composición (véase, 25 por ejemplo, las Patentes de EE.UU. Nos. 4.618.914 y 4.830.773, cuya descripción se incorpora por referencia en la presente memoria). Un agente blanqueador también puede ser una fuente adicional de peroxígeno u oxígeno activo tal como peróxido de hidrógeno, perboratos, por ejemplo, mono y tetrahidrato de perborato de sodio, peroxihidrato de carbonato de sodio, peroxihidratos de fosfato y permonosulfato de potasio, con y sin activadores, tales como tetraacetiltilen diamina, como se ha discutido anteriormente.

30 Una composición de limpieza puede incluir una cantidad adicional pequeña pero efectiva de un agente blanqueador por encima de la ya disponible de la fuente de alcalinidad estabilizada, p. ej., 0-10% en peso o 1-6% en peso. Las presentes composiciones sólidas pueden incluir un agente blanqueador en una cantidad de 0 a 60% en peso, 1 a 20% en peso, 3 a 8% en peso o 3 a 6% en peso.

#### Agentes de endurecimiento

35 Las composiciones de detergente también pueden incluir un agente de endurecimiento además de, o en la forma de, el coadyuvante. Un agente de endurecimiento es un compuesto o sistema de compuestos, orgánicos o inorgánicos, que contribuye significativamente a la solidificación uniforme de la composición. Los agentes de endurecimiento deben ser compatibles con el agente de limpieza y otros ingredientes activos de la composición y deben ser capaces de proporcionar una cantidad efectiva de dureza y/o solubilidad acuosa a la composición de detergente procesada. Los 40 agentes de endurecimiento también deben ser capaces de formar una matriz homogénea con el agente de limpieza y otros ingredientes cuando se mezclan y solidifican para proporcionar una disolución uniforme del agente de limpieza de la composición de detergente durante el uso.

La cantidad de agente de endurecimiento incluida en la composición de detergente variará según factores que incluyen, pero no están limitados a: el tipo de composición de detergente que se está preparando, los ingredientes de 45 la composición de detergente, el uso previsto de la composición de detergente, la cantidad de disolución de dispensación aplicada a la composición de detergente a lo largo del tiempo durante el uso, la temperatura de la disolución de dispensación, la dureza de la disolución de dispensación, el tamaño físico de la composición de detergente, la concentración de los otros ingredientes, y la concentración del agente de limpieza en la composición. La cantidad de agente de endurecimiento incluida en la composición de detergente sólida debe ser efectiva para 50 combinarse con el agente de limpieza y otros ingredientes de la composición para formar una mezcla homogénea en condiciones de mezclado continuo y una temperatura igual o inferior a la temperatura de fusión del agente de endurecimiento.

El agente de endurecimiento también puede formar una matriz con el agente de limpieza y otros ingredientes que se endurecerán a una forma sólida a temperaturas ambiente de 30 °C a 50 °C, particularmente de 35 °C a 45 °C, después 55 de que el mezclado cese y la mezcla sea dispensada desde el sistema de mezclado, en 1 minuto a 3 horas, particularmente 2 minutos a 2 horas, y particularmente 5 minutos a 1 hora. Se puede aplicar una cantidad mínima de calor desde una fuente externa a la mezcla para facilitar el procesamiento de la mezcla. La cantidad de agente de

endurecimiento incluida en la composición de detergente debe ser efectiva para proporcionar una dureza deseada y una tasa deseada de solubilidad controlada de la composición procesada cuando se pone en un medio acuoso para lograr una tasa deseada de dispensación del agente de limpieza de la composición solidificada durante el uso.

5 El agente de endurecimiento puede ser un agente de endurecimiento orgánico o inorgánico. Un agente de endurecimiento orgánico particular es un compuesto de polietilenglicol (PEG). La tasa de solidificación de las composiciones de detergente que comprenden un agente de endurecimiento de polietilenglicol variará, al menos en parte, según la cantidad y el peso molecular del polietilenglicol añadido a la composición. Los ejemplos de polietilenglicoles adecuados incluyen, pero no están limitados a: polietilenglicoles sólidos de la fórmula general  $H(OCH_2CH_2)_nOH$ , en donde n es mayor de 15, más particularmente 30 a 1.700. Típicamente, el polietilenglicol es un sólido en la forma de un polvo de flujo libre o escamas, que tiene un peso molecular de 1.000 a 100.000, particularmente que tiene un peso molecular de al menos 1.450 a 20.000, más particularmente de 1.450 a 8.000. El polietilenglicol está presente en una concentración de 1% a 75% en peso y particularmente 3% a 15% en peso. Los compuestos de polietilenglicol adecuados incluyen, pero no están limitados a: PEG 4000, PEG 1450 y PEG 8000 entre otros, siendo PEG 4000 y PEG 8000 los más preferidos. Un ejemplo de polietilenglicol sólido disponible comercialmente incluye, pero no está limitado a: CARBOWAX, disponible en Union Carbide Corporation, Houston, TX.

Los agentes de endurecimiento inorgánicos particulares son sales inorgánicas hidratables, que incluyen, pero no están limitadas a: sulfatos, acetatos y bicarbonatos. En una realización ejemplar, los agentes de endurecimiento inorgánicos están presentes en concentraciones de hasta el 50% en peso, particularmente 5% a 25% en peso, y más particularmente 5% a 15% en peso.

20 Las partículas de urea también pueden emplearse como endurecedores en las composiciones de detergente. La tasa de solidificación de las composiciones variará, al menos en parte, por factores que incluyen, pero no están limitados a: la cantidad, el tamaño de partícula y la forma de la urea añadida a la composición de detergente. Por ejemplo, una forma particulada de urea puede combinarse con un agente de limpieza y otros ingredientes, así como una cantidad menor pero efectiva de agua. La cantidad y el tamaño de partícula de la urea son efectivos para combinarse con el agente de limpieza y otros ingredientes para formar una mezcla homogénea sin la aplicación de calor desde una fuente externa para fundir la urea y otros ingredientes en una etapa de fusión. La cantidad de urea incluida en la composición de detergente sólida debe ser efectiva para proporcionar una dureza deseada y una tasa de solubilidad deseada de la composición cuando se pone en un medio acuoso para lograr una tasa deseada de dispensación del agente de limpieza de la composición solidificada durante el uso. En una realización ejemplar, la composición de detergente incluye 5% a un 90% en peso de urea, particularmente entre 8% y 40% en peso de urea, y más particularmente entre 10% y 30% en peso de urea.

La urea puede estar en la forma de perlas o polvo. La urea en perlas está generalmente disponible de fuentes comerciales como una mezcla de tamaños de partículas que varían de 8-15 en tamaño de malla US, como, por ejemplo, de Arcadian Sohio Company, Nitrogen Chemicals Division. Una forma prensada de urea se muele para reducir el tamaño de partícula de 0,3 a 0,12 mm (malla de 50 US a malla de 125 US), particularmente 0,21-0,15 mm (malla de 75-100 US), particularmente usando un molino húmedo, como una extrusora de tornillo simple o doble, un mezclador Teledyne, un emulsionante Ross.

#### **Agentes de endurecimiento secundarios/modificadores de la solubilidad.**

40 Las presentes composiciones pueden incluir una cantidad menor pero efectiva de un agente de endurecimiento secundario, como por ejemplo, una amida, tal como monoetanolamida esteárica o dietanolamida láurica, o una alquilamida; un polietilenglicol sólido, o un copolímero de bloques EO/PO sólido; almidones que se han hecho solubles en agua a través de un proceso de tratamiento ácido o alcalino; varios compuestos inorgánicos que imparten propiedades de solidificación a una composición calentada al enfriarse. Dichos compuestos también pueden variar la solubilidad de la composición en un medio acuoso durante el uso, de manera que el agente de limpieza y/u otros ingredientes activos pueden dispensarse desde la composición sólida durante un período prolongado de tiempo. La composición puede incluir un agente de endurecimiento secundario en una cantidad de 0 a 20% en peso o 10 a 15% en peso.

#### **Rellenos de detergente**

50 Una composición de limpieza puede incluir una cantidad efectiva de uno o más de un relleno de detergente que no funciona como agente de limpieza per se, pero coopera con el agente de limpieza para aumentar la procesabilidad general de la composición. Los ejemplos de rellenos adecuados para uso en las presentes composiciones de limpieza incluyen sulfato de sodio, cloruro de sodio, almidón, azúcares, alquilenglicoles C1 C10 tales como propilenglicol. Un relleno tal como un azúcar (p. ej., sacarosa) puede ayudar en la disolución de una composición sólida actuando como un disgregante. Se puede incluir un relleno de detergente en una cantidad de hasta 50% en peso, de 1 a 20% en peso, 3 a 15% en peso, 1 a 30% en peso, o 1,5 a 25% en peso.

#### **Agentes desespumantes**

También se puede incluir una cantidad efectiva de un agente desespumante para reducir la estabilidad de la espuma en las presentes composiciones de limpieza. La composición de limpieza puede incluir 0 10% en peso de un agente

desespumante, p. ej., 0,01 3% en peso. El agente desespumante se puede proporcionar en una cantidad de 0,0001% a 10% en peso, 0,001% a 5% en peso, o 0,01% a 1,0% en peso

5 Los ejemplos de agentes desespumantes adecuados para uso en las presentes composiciones incluyen compuestos de silicona tales como sílice dispersada en polidimetilsiloxano, copolímeros de bloques EO/PO, alcoxilatos de alcohol, amidas grasas, ceras de hidrocarburos, ácidos grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos, jabones de ácidos grasos, etoxilatos, aceites minerales, ésteres de polietilenglicol, ésteres de fosfato de alquilo tales como fosfato de monoestearilo. Se puede encontrar una discusión de los agentes desespumantes, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. No. 3.048.548 de Martin et al., la Patente de EE.UU. No. 3.334.147 de Brunelle et al., y la Patente de EE.UU. NO. 3.442.242 de Rue et al.

## 10 Agentes de antirredeposición

Una composición de limpieza también puede incluir un agente de antirredeposición capaz de facilitar la suspensión sostenida de los residuos en una disolución de limpieza y evitar que los residuos eliminados se vuelvan a depositar sobre el sustrato que se está limpiando. Algunos ejemplos de agentes de antirredeposición adecuados pueden incluir amidas de ácidos grasos, tensioactivos fluorocarbonados, ésteres de fosfato complejos, copolímeros de estireno y anhídrido maleico y derivados celulósicos tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa. Una composición de limpieza puede incluir 0 a 10% en peso, p. ej., 1 a 5% en peso de un agente de antirredeposición.

## Abrillantadores ópticos

20 El abrillantador óptico también se refiere como agentes blanqueadores fluorescentes o agentes abrillantadores fluorescentes que proporcionan una compensación óptica para el tono amarillento en sustratos de tela. Con los 20 abrillantadores ópticos, el tono amarillento se reemplaza por la luz emitida por los abrillantadores ópticos presentes en el área correspondiente al alcance del color amarillo. La luz violeta a azul suministrada por los abrillantadores ópticos se combina con otra luz reflejada desde la ubicación para proporcionar una apariencia blanca brillante sustancialmente completa o aumentada. Esta luz adicional es producida por el abrillantador a través de la 25 fluorescencia. Los abrillantadores ópticos absorben la luz en el rango ultravioleta de 275 a 400 nm. y emiten luz en el espectro azul ultravioleta 400-500 nm.

Los compuestos fluorescentes que pertenecen a la familia de los abrillantadores ópticos son típicamente materiales aromáticos o heterocíclicos aromáticos que a menudo contienen un sistema de anillo condensado. Una característica importante de estos compuestos es la presencia de una cadena ininterrumpida de dobles enlaces conjugados asociados con un anillo aromático. El número de dichos dobles enlaces conjugados depende de los sustituyentes, así como de la planaridad de la parte fluorescente de la molécula. La mayoría de los compuestos abrillantadores son derivados de estilbeno o 4,4'-diamino estilbeno, bifenilo, heterociclos de cinco miembros (triazoles, oxazoles, imidazoles, etc.) o heterociclos de seis miembros (cumarinas, naftalamidas, triazinas, etc.). La elección de los 30 abrillantadores ópticos para uso en composiciones de detergente dependerá de varios factores, tales como el tipo de detergente, la naturaleza de otros componentes presentes en la composición de detergente, la temperatura del agua de lavado, el grado de agitación y la relación entre el material lavado respecto al tamaño del contenedor. La selección del abrillantador también depende del tipo de material que se va a limpiar, p. ej., algodones, sintéticos, etc. Dado que la mayoría de los productos detergentes para lavar ropa se usan para limpiar una variedad de telas, las composiciones de detergente deben contener una mezcla de abrillantadores que sean efectivos para una variedad de telas. Por supuesto, es necesario que los componentes individuales de dicha mezcla de abrillantador sean compatibles.

40 Los abrillantadores ópticos útiles en la presente invención están disponibles comercialmente y los expertos en la técnica los apreciarán. Los abrillantadores ópticos comerciales que pueden ser útiles en la presente invención se pueden clasificar en subgrupos, que incluyen, pero no están necesariamente limitados a, derivados de estilbeno, pirazolina, cumarina, ácido carboxílico, metinocianinas, dibenzotiofeno-5,5-dióxido, azoles, heterociclos de 5 y 6 miembros y otros agentes misceláneos. Los ejemplos de estos tipos de abrillantadores se describen en "The 45 Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, publicado por John Wiley & Sons, Nueva York (1982).

Los derivados de estilbeno que pueden ser útiles en la presente invención incluyen, pero no están necesariamente limitados a, derivados de bis(triazinil)aminoestilbeno; derivados de bisacilamino de estilbeno; derivados de triazol de estilbeno; derivados de oxadiazol de estilbeno; derivados de oxazol de estilbeno; y derivados de estirilo de estilbeno.

50 Para composiciones de limpieza o desinfección de ropa, los abrillantadores ópticos adecuados incluyen derivados de estilbeno, que pueden emplearse en concentraciones de hasta 1% en peso.

## Agentes estabilizantes

La composición de detergente sólida también puede incluir un agente estabilizante. Los ejemplos de agentes estabilizantes adecuados incluyen, pero no están limitados a: borato, iones de calcio/magnesio, propilenglicol y mezclas de los mismos. No es necesario que la composición incluya un agente estabilizante, pero cuando la composición incluye un agente estabilizante, se puede incluir en una cantidad que proporcione el nivel deseado de

estabilidad de la composición. Los rangos adecuados del agente estabilizante incluyen hasta 20% en peso, 0,5 a 15% en peso, o 2 a 10% en peso.

### Dispersantes

5 La composición de detergente sólida también puede incluir un dispersante. Los ejemplos de dispersantes adecuados que se pueden usar en la composición de detergente sólida incluyen, pero no están limitados a: copolímeros de ácido maleico/olefina, ácido poliacrílico y mezclas de los mismos. No es necesario que la composición incluya un dispersante, pero cuando se incluye un dispersante, se puede incluir en una cantidad que proporcione las propiedades dispersantes deseadas. Los rangos adecuados del dispersante en la composición pueden ser de hasta 20% en peso, 0,5 a 15% en peso, o 2 a 9% en peso.

### 10 Enzimas

Las enzimas que pueden incluirse en la composición de detergente sólida incluyen aquellas enzimas que ayudan a eliminar las manchas de almidón y/o proteínas. Los tipos adecuados de enzimas incluyen, pero no están limitados a: proteasas, alfa-amilasas, y mezclas de las mismas. Las proteasas adecuadas que pueden usarse incluyen, pero no están limitadas a: las derivadas de *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lenus*, *Bacillus alcalophilus* y *Bacillus amyloliquefaciens*. Las alfa-amilasas adecuadas incluyen *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens* y *Bacillus licheniformis*. No es necesario que la composición incluya una enzima, pero cuando la composición incluye una enzima, se puede incluir en una cantidad que proporcione la actividad enzimática deseada cuando la composición de detergente sólida se proporciona como una composición de uso. Los rangos adecuados de la enzima en la composición incluyen hasta 15% en peso, 0,5 a 10% en peso, o 1 a 5% en peso.

### 20 Espesantes

Las composiciones de detergente sólidas pueden incluir un modificador de la reología o un espesante. El modificador de la reología puede proporcionar las siguientes funciones: incrementar la viscosidad de las composiciones; incrementar el tamaño de partícula de las disoluciones de uso líquidas cuando se dispensan a través de una boquilla de pulverización; proporcionar las disoluciones de uso con adherencia vertical a las superficies; proporcionar una suspensión de partículas dentro de las disoluciones de uso; o reducir la tasa de evaporación de las disoluciones de uso.

El modificador de la reología puede proporcionar una composición de uso que es pseudoplástica, en otras palabras, la composición o el material de uso cuando se deja sin alterar (en un modo de cizallamiento), conserva una alta viscosidad. Sin embargo, cuando se somete a cizallamiento, la viscosidad del material se reduce sustancial pero reversiblemente. Después de eliminar la acción de cizallamiento, la viscosidad regresa. Estas propiedades permiten la aplicación del material a través de un cabezal pulverizador. Cuando se pulveriza a través de una boquilla, el material se somete a cizallamiento al aproximarse a un tubo de alimentación en un cabezal pulverizador bajo la influencia de la presión y se somete a cizallamiento por la acción de una bomba en un pulverizador accionado por una bomba. En cualquier caso, la viscosidad puede caer hasta un punto tal que se puedan aplicar cantidades sustanciales del material usando los dispositivos de pulverización usados para aplicar el material a una superficie sucia. Sin embargo, una vez que el material descansa sobre una superficie sucia, los materiales pueden recuperar una alta viscosidad para garantizar que el material permanezca en su lugar en el los residuos. En una realización, el material puede aplicarse a una superficie dando como resultado un recubrimiento sustancial del material que proporciona los componentes de limpieza en una concentración suficiente para dar como resultado la elevación y eliminación de los residuos endurecidos o quemados. Mientras están en contacto con el residuo en superficies verticales o inclinadas, los espesantes, junto con los otros componentes del limpiador, minimizan el goteo, descolgamiento, la caída u otro movimiento del material bajo los efectos de la gravedad. El material debe formularse de manera que la viscosidad del material sea adecuada para mantener el contacto de cantidades sustanciales de la película del material con el residuo durante al menos un minuto, cinco minutos o más.

45 Los ejemplos de espesantes o modificadores de la reología adecuados son espesantes poliméricos que incluyen, pero no están limitados a: polímeros o polímeros naturales o gomas derivadas de fuentes vegetales o animales. Dichos materiales pueden ser polisacáridos tales como moléculas de polisacáridos grandes que tienen una capacidad de espesamiento sustancial. Los espesantes o modificadores de la reología también incluyen arcillas.

50 Se puede usar un espesante polimérico sustancialmente soluble para proporcionar una viscosidad incrementada o una conductividad incrementada a las composiciones de uso. Los ejemplos de espesantes poliméricos para las composiciones acuosas de la invención incluyen, pero no están limitados a: polímeros vinílicos carboxilados tales como ácidos poliacrílicos y sales de sodio de los mismos, celulosa etoxilada, espesantes de poliacrilamida, reticulados, composiciones de xantano, alginato de sodio y productos de algina, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa y otros espesantes acuosos similares que tienen una proporción sustancial de solubilidad en agua. Los ejemplos de espesantes adecuados disponibles comercialmente incluyen, pero no están limitados a: Acusol, disponible en Rohm & Haas Company, Filadelfia, PA; y Carbopol, disponible en BF Goodrich, Charlotte, NC.

55 Los ejemplos de espesantes poliméricos adecuados incluyen, pero no están limitados a: polisacáridos. Un ejemplo de un polisacárido adecuado disponible comercialmente incluye, pero no está limitado a, Diutan, disponible en Kelco

Division of Merck, San Diego, CA. Los espesantes para uso en las composiciones de detergente sólidas incluyen además espesantes de polivinil alcohol, tales como, completamente hidrolizados (más de 98,5 moles de acetato reemplazado con la función -OH).

- 5 Un ejemplo de un polisacárido adecuado incluye, pero no está limitado a, xantanos. Dichos polímeros de xantano son adecuados debido a su alta solubilidad en agua y gran poder espesante. El xantano es un polisacárido extracelular de Xanthomonas campestris. El xantano se puede producir por fermentación a base de azúcar de maíz u otros subproductos de edulcorante de maíz. El xantano incluye una cadena principal de poli beta-(1-4)-D-glucopiranosilo, similar a la que se encuentra en la celulosa. Las dispersiones acuosas de la goma de xantano y sus derivados presentan propiedades reológicas novedosas y notables. Las bajas concentraciones de la goma tienen viscosidades relativamente altas que permiten su uso de forma económica. Las disoluciones de goma de xantano presentan una alta pseudo plasticidad, es decir, en un rango amplio de concentraciones, se produce un cizallamiento adelgazamiento rápido por cizallamiento que, en general, se considera reversible instantáneamente. Los materiales sin cizallamiento tienen viscosidades que parecen ser independientes del pH e independientes de la temperatura en amplios rangos. Los materiales de xantano adecuados incluyen materiales de xantano reticulados. Los polímeros de xantano se pueden reticular con una variedad de agentes reticulantes de reacción covalente conocidos que reaccionan con la funcionalidad hidroxilo de moléculas de polisacáridos grandes y también se pueden reticular utilizando iones metálicos divalentes, trivalentes o polivalentes. Dichos geles de xantano reticulados se describen en la Patente de EE.UU. No. 4.782.901, que se incorpora en la presente memoria por referencia. Los agentes de reticulación adecuados para los materiales de xantano incluyen, pero no están limitados a: cationes metálicos tales como A1+3, Fe+3, Sb+3, Zr+4 y otros metales de transición. Los ejemplos de xantanos disponibles comercialmente adecuados incluyen, pero no están limitados a: KELTROL®, KELZAN® AR, KELZAN® D35, KELZAN® S, KELZAN® XZ, disponibles en Kelco Division of Merck, San Diego, CA. También se pueden usar agentes de reticulación orgánicos conocidos. Un xantano reticulado adecuado es KELZAN® AR, que proporciona una disolución de uso pseudoplástica que puede producir una neblina o aerosol de gran tamaño de partículas cuando se pulveriza.
- 10
- 15
- 20
- 25 El espesante puede estar en la presente composición sólida en cantidades de 0 a 10% en peso, 0,5 a 5% en peso, 1% en peso a 3% en peso.

#### Colorantes/Odorizadores

- También se pueden incluir en las composiciones de limpieza diversos colorantes, odorizadores que incluyen perfumes y otros agentes que mejoradores la estética. Se pueden incluir colorantes para alterar el aspecto de la composición, como por ejemplo, Direct Blue 86 (Miles), Fastusol Blue (Mobay Chemical Corp.), Acid Orange 7 (American Cyanamid), Basic Violet 10 (Sandoz), Acid Yellow 23 (GAF), Acid Yellow 17 (Sigma Chemical), Sap Green (Keyston Aniline and Chemical), Metanil Yellow (Keystone Aniline and Chemical), Acid Blue 9 (Hilton Davis), Sandolan Blue/Acid Blue 182 (Sandoz), Hisol Fast Red (Capitol Color and Chemical), Fluoresceína (Capitol Color and Chemical), Acid Green 25 (Ciba-Geigy).
- 30
- 35 Las fragancias o perfumes que pueden incluirse en las composiciones incluyen, por ejemplo, terpenoides tales como citronelol, aldehídos tales como amilcinamaldehído, un jazmín tal como C1S-jazmín o jasmal, vainillina.
- El colorante u odorizador puede estar en la presente composición sólida en cantidades de 0 a 4% en peso, 0,1 a 1% en peso,

- Los adyuvantes y otros ingredientes aditivos variarán según el tipo de composición que se está fabricando y el uso final previsto de la composición. En determinadas realizaciones, la composición incluye como un aditivo uno o más de enzimas de limpieza, polímeros deterivos, antimicrobianos, activadores para la fuente de alcalinidad, o mezclas de los mismos.
- 40

#### Composiciones de uso

- Las composiciones de la presente invención que comprenden sal de magnesio soluble en agua pueden proporcionarse en la forma de un concentrado o una disolución de uso. En general, un concentrado se refiere a una composición que está destinada a diluirse con agua para proporcionar una disolución de uso que entra en contacto con un objeto para proporcionar la limpieza, aclarado deseados. En una realización, cuando la composición se proporciona como un concentrado, el concentrado incluye entre 100 partes por millón (ppm) a 5.000 ppm de composición de limpieza que incluye sal de magnesio soluble en agua. La disolución de uso puede incluir ingredientes funcionales adicionales a un nivel adecuado para la limpieza, aclarado. En una realización, la disolución de uso incluye ingredientes funcionales adicionales de 0 a 0,75% en peso.
- 45
- 50

- Se puede preparar una disolución de uso a partir del concentrado al diluir el concentrado con agua a una relación de dilución que proporcione una disolución de uso que tiene propiedades deterivas deseadas. En una realización ejemplar, el concentrado puede diluirse en una relación en peso de diluyente a concentrado de al menos 20:1 o 20:1 a 2.000:1. En una realización, cuando la composición de detergente se proporciona como una disolución de uso, la disolución de uso incluye de 0,1 a 200 ppm de composición de limpieza que incluye sal de magnesio soluble en agua o de 1 a 100 ppm de composición de limpieza que incluye sal de magnesio soluble en agua. En una realización, la disolución de uso incluye 3 a 75 ppm de composición de limpieza que incluye sal de magnesio soluble en agua.
- 55

El concentrado se puede diluir con agua en el lugar de uso para proporcionar la disolución de uso. Cuando la composición de detergente se usa en una máquina de lavado de utensilios o lavavajillas automático, se espera que la ubicación de uso se encuentre en el interior de la máquina de lavado de utensilios. Por ejemplo, cuando la composición de detergente se usa en una máquina de lavado de utensilios de uso residencial, la composición se puede poner en el compartimiento de detergente de la máquina de lavado de utensilios. Dependiendo de la máquina, el detergente puede proporcionarse en una forma de dosis unitaria o en una forma de usos múltiples. En las máquinas de lavado de utensilios más grandes, se puede proporcionar una gran cantidad de composición de detergente en un compartimiento que permita la liberación de una cantidad de dosis única de la composición de detergente para cada ciclo de lavado. Dicho compartimiento puede proporcionarse como parte de la máquina de lavado de utensilios o como una estructura separada conectada a la máquina de lavado de utensilios. Por ejemplo, un bloque de la composición de detergente puede proporcionarse en una tolva e introducirse en la máquina de lavado de utensilios cuando se rocía agua contra la superficie del bloque para proporcionar un concentrado líquido.

La composición de detergente también puede dispensarse desde un dispensador de tipo pulverizador. Brevemente, un dispensador del tipo de pulverizador funciona al impactar una pulverización de agua sobre una superficie expuesta de la composición de detergente para disolver una parte de la composición de detergente, y luego al dirigir inmediatamente la disolución de uso fuera del dispensador a un depósito de almacenamiento o directamente a un punto de uso. Cuando se usa, el producto puede retirarse del envase (p. ej., una película) e insertarse en el dispensador. La pulverización de agua puede hacerse mediante una boquilla en una forma que se ajuste a la forma de la composición de detergente sólida. El recinto del dispensador también puede ajustarse estrechamente a la forma de la composición de detergente para evitar la introducción y dispensación de una composición de detergente incorrecta.

### Composiciones de limpieza sólidas

En algunas realizaciones, la presente invención también se refiere a composiciones de limpieza sólidas que comprenden sal de magnesio soluble en agua. Por ejemplo, la presente invención incluye un bloque sólido colado de la composición de limpieza que incluye sal de magnesio soluble en agua. A modo de ejemplo adicional, la presente invención incluye composiciones que comprenden un bloque sólido prensado o disco de la composición de limpieza que comprende sal de magnesio soluble en agua.

Según la presente invención, una composición de limpieza sólida que comprende sal de magnesio soluble en agua puede prepararse mediante un método que incluye: proporcionar un polvo o una forma cristalina de la composición de limpieza que incluye sal de magnesio soluble en agua; fundir el polvo o la forma cristalina de la composición de limpieza que incluye sal de magnesio soluble en agua; transferir la composición de limpieza fundida que incluye sal de magnesio soluble en agua a un molde; y enfriar la composición fundida para solidificarla.

Según la presente invención, una composición de limpieza sólida que comprende sal de magnesio soluble en agua puede prepararse mediante un método que incluye: proporcionar un polvo o una forma cristalina de una composición de limpieza que incluye sal de magnesio soluble en agua; presionar suavemente el gluconato de calcio y magnesio para formar un sólido (p. ej., bloque o disco).

Una composición de limpieza o aclarado sólida tal y como se usa en la presente descripción engloba una variedad de formas que incluyen, por ejemplo, sólidos, gránulos, bloques y comprimidos, pero no polvos. Debe entenderse que el término "sólida" se refiere al estado de la composición de detergente en las condiciones de almacenamiento y uso previstas de la composición de detergente sólida. En general, se espera que la composición de detergente continúe siendo sólida cuando se proporcione a una temperatura de hasta 37,7°C (100°F) o superior a 48,8°C (120°F).

En determinadas realizaciones, la composición de limpieza sólida se proporciona en la forma de una dosis unitaria. Una dosis unitaria se refiere a una unidad de composición de detergente sólida de un tamaño tal que toda la unidad se usa durante un único ciclo de lavado. Cuando la composición de limpieza sólida se proporciona como una dosis unitaria, puede tener una masa de 1 g a 50 g. En otras realizaciones, la composición puede ser un sólido, un gránulo, o un comprimido que tiene un tamaño de 50 g a 250 g, de 100 g o mayor, o 40 g a 11.000 g.

En otras realizaciones, la composición de limpieza sólida se proporciona en la forma de un sólido de uso múltiple, tal como, un bloque o una pluralidad de gránulos, y puede usarse repetidamente para generar composiciones de detergente acuosas para múltiples ciclos de lavado. En determinadas realizaciones, la composición de limpieza sólida se proporciona como un sólido que tiene una masa de 5 g a 10 kg. En determinadas realizaciones, una forma de uso múltiple de la composición de limpieza sólida tiene una masa de 1 a 10 kg. En realizaciones adicionales, una forma de uso múltiple de la composición de limpieza sólida tiene una masa de 5 kg a 8 kg. En otras realizaciones, una forma de uso múltiple de la composición de limpieza sólida tiene una masa de 5 g a 1 kg, o 5 g a 500 g.

### Sistema de envasado

En algunas realizaciones, la composición sólida puede envasarse. El receptáculo o contenedor del envase puede ser rígido o flexible, y puede estar compuesto por cualquier material adecuado para contener las composiciones producidas según la invención, como por ejemplo vidrio, metal, película o lámina de plástico, cartón, compuestos de cartón, papel.

5 Ventajosamente, dado que la composición se procesa a temperaturas ambiente o cercana, la temperatura de la mezcla procesada es lo suficientemente baja como para que la mezcla se pueda moldear directamente en el contenedor u otro sistema de envasado sin dañar estructuralmente el material. Como resultado, se puede usar una variedad más amplia de materiales para fabricar el contenedor que los usados para las composiciones que se procesan y dispensan en condiciones fundidas.

El envase adecuado usado para contener las composiciones se fabrica a partir de un material de película flexible de fácil apertura.

**Dispensación de las composiciones procesadas**

10 La composición de limpieza sólida según la presente invención se puede dispensar en cualquier método adecuado generalmente conocido. La composición de limpieza o aclarado se puede dispensar desde un dispensador de tipo pulverizador como el que se describe en las Patentes de EE. UU. Nos. 4.826.661, 4.690.305, 4.687.121, 4.426.362 y en las Patentes de EE. UU. Nos. Re 32.763 y 32.818. Brevemente, un dispensador del tipo pulverizador funciona al impactar una pulverización de agua sobre una superficie expuesta de la composición sólida para disolver una parte de la composición, y luego al dirigir inmediatamente la disolución concentrada que incluye la composición fuera del  
15 dispensador a un depósito de almacenamiento o directamente a un punto de uso. Cuando se usa, el producto se retira de la película (p. ej.) del envase y se inserta en el dispensador. La pulverización de agua se puede hacer con una boquilla en una forma que se ajuste a la forma sólida. El recinto del dispensador también puede ajustarse estrechamente a la forma del detergente en un sistema de dispensación que evita la introducción y dispensación de un detergente incorrecto. El concentrado acuoso generalmente se dirige a un lugar de uso.

20 En una realización, la presente composición se puede dispensar sumergiéndola bien de forma intermitente o continua en agua. La composición puede entonces disolverse, por ejemplo, a una tasa controlada o predeterminada. La tasa puede ser efectiva para mantener una concentración de agente de limpieza disuelto que sea efectiva para la limpieza.

25 En una realización, la presente composición se puede dispensar raspando el sólido de la composición sólida y poniendo en contacto los raspados con agua. Los raspados se pueden añadir al agua para proporcionar una concentración de agente de limpieza disuelto que sea efectiva para la limpieza.

**Métodos que emplean las presentes composiciones**

En algunas realizaciones, el presente método emplea agua que no fue tratada con un lecho de ablandador de agua polimérico tal como el que se usa hoy en día y que requiere la regeneración periódica con cloruro de sodio para funcionar.

30 Durante el contacto, la composición acuosa puede incluir ion de magnesio en una cantidad molar igual a o en exceso sobre una cantidad molar de ion de calcio. El método también puede incluir recuperar el objeto con una cantidad aceptable de manchas, incrustaciones o depósitos de agua dura. Tal y como se usa en la presente memoria, una cantidad aceptable de manchas de agua dura en un ensayo de lavado de utensilios, se refiere a un método de ensayo donde los resultados son buenos para una calificación de 1-2 marginal en una calificación de 3 y fallan para 4-5. La  
35 siguiente tabla resume el sistema de calificación usado.

Calificación	Manchas	Película
1	Sin manchas	Sin película
2	¼ de vaso manchado	Traza/apenas perceptible
3	½ de vaso manchado	Película ligera
4	¾ de vaso manchado	Película moderada
5	Vaso entero manchado	Película intensa

El método puede reducir cualquiera de una variedad de efectos perjudiciales del agua dura. En una realización, el método puede reducir la precipitación de la sal de calcio. En una realización, el método puede reducir las incrustaciones.

40 En una realización, la composición acuosa que contiene un exceso de ion de calcio contiene al menos 50 ppm de ion de calcio, p. ej., al menos 0,085 kg/m<sup>3</sup> (5 granos por galón) de dureza debida al ion de calcio. En una realización de este método, la adición incluye añadir el compuesto de magnesio soluble en agua para lograr un % en peso total de ion de magnesio de la mitad del % en peso de ion de calcio. Por ejemplo, al menos 2 granos de ion de magnesio total para agua que contiene 5 granos de ion de calcio como dureza del agua. En una realización de este método, la adición  
45 incluye añadir compuesto de magnesio soluble en agua que incluye un anión que forma una sal soluble con calcio (p. ej., MgCl<sub>2</sub>) para lograr un % en peso total de ion de magnesio mayor de la mitad del % en peso de ion de calcio (que es una relación molar de 1:1). En una realización de este método, la adición incluye añadir un compuesto de magnesio

soluble en agua que incluye un anión que forma una sal insoluble con calcio (p. ej., MgSO<sub>4</sub>) para lograr un % en peso total de ion de magnesio del % en peso del ion de calcio (que es una relación molar de 2:1).

El contacto puede incluir cualquiera de los numerosos métodos para aplicar una composición, como pulverizar la composición, sumergir el objeto en la composición, o una combinación de los mismos.

- 5 La presente invención se puede entender mejor con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos pretenden ser representativos de realizaciones específicas de la invención, y no pretende que limiten el alcance de la invención.

**Ejemplos**

**Ejemplo 1 - Los compuestos de magnesio solubles en agua reducen la precipitación de sales de calcio de agua dura**

- 10 Este ejemplo demuestra que la adición de un ion de dureza (Mg<sup>2+</sup>) al agua funcionó tan bien como un agente quelante o secuestrante convencional (tripolifosfato de sodio (STPP)) para prevenir la precipitación de sales de calcio.

15 La formación de un precipitado en agua reduce la transmisión de luz visible a través del agua. Una transmitancia del 100% indica que no se formó un precipitado, mientras que una transmitancia del 0% indica que se formó tanto precipitado que la luz ya no pasó a través de la muestra. La transmitancia se midió para agua que contenía bien MgCl<sub>2</sub> (presente invención) o STPP (ejemplo comparativo) a valores de pH de 8, 10 y 12, y a temperaturas de 20 °C, 45 °C y 70 °C. Las temperaturas se eligieron en un intento por reflejar la temperatura ambiente (20 °C), la temperatura general de lavado (45 °C) y la temperatura general de lavado de utensilios automático (70 °C). Los resultados se muestran en las Figuras 1-6 y en las Tablas a continuación.

20 Las gráficas en las Figuras 1-6, tiene cada una un eje x, y y z. El eje x es una medida de la relación molar de calcio a coadyuvante, p. ej., STPP o compuesto de magnesio soluble en agua. El eje y es una medida del nivel de transmitancia de la luz a través de las muestras, siendo 0% ausencia de luz transmitida y siendo 100% todo el haz de luz transmitido. La pérdida total o parcial de la transmitancia se produce como consecuencia de la presencia de formación de particulado en las muestras inicialmente claras. Un coadyuvante efectivo previene o reduce la precipitación dando como resultado una muestra clara. El eje z es una medida de la temperatura de ensayo, que varía de 20-60 °C.

25 La Figura 1 es ilustrativa de un ejemplo comparativo. La Figura 1 es un gráfico del rendimiento de STPP como un coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 8 e ilustra el impacto de la relación Ca/coadyuvante y la temperatura en el rendimiento del coadyuvante STPP. Los datos para la Figura 1 se proporcionan en la tabla a continuación (Tabla 6). En general, la gráfica de la Figura 1 muestra que el STPP es un buen agente quelante y, como se esperaba, a medida que aumenta la concentración de iones de calcio y aumenta la temperatura, el STPP tiene una efectividad decreciente en la quelación de los iones de calcio como se refleja en la reducción en la transmitancia de las muestras.

**Tabla 6.**

pH	T (C)	ppm de CaCO <sub>3</sub>	% de Transmitancia	Ca/STPP (peso)	Ca/STPP (molar)
8	20	50	100	0,07	0,61
8	20	300	81,1	0,40	3,68
8	20	600	67,4	0,80	7,36
8	45	50	99,2	0,07	0,61
8	45	300	72,6	0,40	3,68
8	45	600	64,1	0,80	7,36
8	70	50	99,1	0,07	0,61
8	70	300	41,3	0,40	3,68
8	70	600	41,5	0,80	7,36

35 La Figura 2 es ilustrativa de la invención. La Figura 2 es una gráfica del rendimiento del cloruro de magnesio para prevenir la precipitación en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas y a un pH constante de 8. Los datos para la Figura 2 se proporcionan en la tabla a continuación (Tabla 7). Este gráfico muestra que una sal de magnesio soluble en agua (p. ej., cloruro de magnesio) fue inesperadamente capaz de controlar la precipitación de la dureza del agua incluso a un pH neutro. En general, la gráfica de la Figura 2 muestra que el cloruro de magnesio es un buen agente quelante y, a medida que aumenta la concentración de iones de calcio, y a medida que aumenta la temperatura, el cloruro de magnesio tiene una efectividad decreciente en la quelación de los iones de calcio, como se

refleja en la reducción en la transmitancia de las muestras. Los resultados mostrados en la Figura 2 son sorprendentemente consistentes con los mostrados en la Figura 1 comparativa.

**Tabla 7.**

pH	T (C)	ppm de CaCO <sub>3</sub>	% de Transmitancia	Ca/MgCl <sub>2</sub> (peso)	Ca/MgCl <sub>2</sub> (molar)
8	20	50	98,1	0,07	0,32
8	20	300	91,1	0,40	1,90
8	20	600	48	0,80	3,81
8	45	50	96,2	0,07	0,32
8	45	300	92,3	0,40	1,90
8	45	600	55,8	0,80	3,81
8	70	50	96,3	0,07	0,32
8	70	300	92,3	0,40	1,90
8	70	600	50,9	0,80	3,81

5 La Figura 3 es un gráfico ilustrativo de un ejemplo comparativo. La Figura 3 muestra el rendimiento de STPP como un coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas y a un pH constante de 10. Los datos para la Figura 3 se proporcionan en la tabla a continuación (Tabla 8). Una comparación de este gráfico con los resultados obtenidos a pH 8 (Figura 1) muestra que la alcalinidad incrementada proporciona un rendimiento de coadyuvante reducido a temperaturas elevadas, particularmente alrededor de 60 °C.

10 **Tabla 8.**

pH	Temp (°C)	Ppm de CaCO <sub>3</sub>	% de Transmitancia	Ca/STTP (peso)	Ca/STTP (molar)
10	20	50	99,7	0,07	0,61
10	20	300	70,6	0,40	3,68
10	20	600	51,2	0,80	7,36
10	45	50	98,5	0,07	0,61
10	45	300	49,9	0,40	3,68
10	45	600	36,8	0,80	7,36
10	70	50	98,2	0,07	0,61
10	70	300	22,4	0,40	3,68
10	70	600	26	0,80	7,36

15 La Figura 4 es un gráfico ilustrativo de la invención. La Figura 4 muestra el rendimiento del cloruro de magnesio para prevenir la precipitación en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 10. Los datos para la Figura 4 se proporcionan en la tabla a continuación (Tabla 9). Este gráfico muestra que una sal de magnesio soluble en agua (p. ej., cloruro de magnesio) fue inesperadamente capaz de controlar la precipitación de la dureza del agua incluso a un pH básico. La alcalinidad incrementada no afectó significativamente el grado de precipitación de calcio comparado con el pH 8 (Figura 2). Esto es inesperado.

**Tabla 9.**

pH	T (°C)	ppm de CaCO <sub>3</sub>	% de Transmitancia	Ca/MgCl <sub>2</sub> (peso)	Ca/MgCl <sub>2</sub> (molar)
10	20	50	97,4	0,07	0,32
10	20	300	87,8	0,40	1,90
10	20	600	37,6	0,80	3,81
10	45	50	96,5	0,07	0,32

10	45	300	81,1	0,40	1,90
10	45	600	35,4	0,80	3,81
10	70	50	86,1	0,07	0,32
10	70	300	72,4	0,40	1,90
10	70	600	38,1	0,80	3,81
10	45	300	79,9	0,40	1,90
10	45	300	82	0,40	1,90
10	45	300	81,4	0,40	1,90

5 La Figura 5 es un gráfico ilustrativo de un ejemplo comparativo. La Figura 5 muestra el rendimiento de STPP como un coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 12. Los datos para la Figura 5 se proporcionan en la tabla a continuación (Tabla 10). Este gráfico muestra que STPP ha dejado de funcionar en el control de la precipitación de calcio a relaciones molares de 4 Ca/STPP y mayores, con la transmitancia de luz cayendo hasta el 20%. Una vez más, las temperaturas elevadas hacen que el sistema STPP sea más sensible a la dureza del agua.

**Tabla 10**

pH	Temp (°C)	Ppm de CaCO <sub>3</sub>	% de Transmitancia	Ca/STPP (peso)	Ca/STPP (molar)
12	20	50	98,8	0,07	0,61
12	20	300	35,4	0,40	3,68
12	20	600	25,5	0,80	7,36
12	45	50	99,2	0,07	0,61
12	45	300	26,4	0,40	3,68
12	45	600	19,7	0,80	7,36
12	70	50	100	0,07	0,61
12	70	300	20,3	0,40	3,68
12	70	600	13,4	0,80	7,36

10 La Figura 6 es ilustrativa de la invención. Los datos para la Figura 6 se muestran en la tabla a continuación (Tabla 11). La Figura 6 muestra un gráfico del rendimiento del cloruro de magnesio para prevenir la precipitación en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 12. Una comparación de este gráfico con la Figura 5 muestra que, en condiciones muy alcalinas, un compuesto de magnesio soluble en agua tal como el cloruro de magnesio, es comparable a STPP para controlar la dureza del agua.

15 **Tabla 11.**

pH	T (°C)	ppm de CaCO <sub>3</sub>	% de Transmitancia	Ca/MgCl <sub>2</sub> (peso)	Ca/MgCl <sub>2</sub> (molar)
12	20	50	78,9	0,07	0,32
12	20	300	65,9	0,40	1,90
12	20	600	30,9	0,80	3,81
12	45	50	69	0,07	0,32
12	45	300	57,6	0,40	1,90
12	45	600	27,6	0,80	3,81
12	70	50	62,9	0,07	0,32
12	70	300	51,1	0,40	1,90

12	70	600	24,7	0,80	3,81
----	----	-----	------	------	------

5 Como puede verse en las Figuras 1-6, el cloruro de magnesio igualó o superó la capacidad de STPP para ablandar el agua en la mayoría de las condiciones. Al igualar o superar la capacidad, queremos decir que el cloruro de magnesio redujo las incrustaciones de cal (como se refleja por el porcentaje de transmitancia) a un nivel comparable o inferior al alcanzado con STPP, p. ej., para la mayoría de las relaciones molares de calcio y coadyuvante. En particular, el rendimiento del cloruro de magnesio a valores de pH de 8 y 10 superó el rendimiento de STPP en todos los valores de temperatura.

10 A un valor de pH de 12, el cloruro de magnesio comenzó con una transmitancia del 80%, pero tuvo una pendiente menor en comparación con STPP. La pendiente menor indica un mejor control de la precipitación de la dureza del agua a medida que aumentó la relación de calcio/coadyuvante. Los datos obtenidos para el citrato de sodio con sal de magnesio soluble en agua se muestran en la Tabla a continuación y en las Figuras 7-9.

**Tabla 12.**

Dureza del agua	% de Transmitancia	Coadyuvante	pH
Temperatura: 20 °C			
Dureza del agua	% de Transmitancia	Coadyuvante	pH
50	100,0	3 citrato/1 Mg *	8
300	100	3 citrato/1 Mg *	8
600	99,5	3 citrato/1 Mg *	8
50	99,0	citrato	8
300	72,6	citrato	8
600	90,8	citrato	8
600	48	Mg	8
300	91,1	Mg	8
50	98,1	Mg	8
50	100,0	3 citrato/1 Mg	10
300	100	3 citrato/1 Mg	10
600	82,1	3 citrato/1 Mg	10
50	99,2	citrato	10
300	53,4	citrato	10
600	91,1	citrato	10
50	97,4	Mg	10
300	87,8	Mg	10
600	37,6	Mg	10
50	99,8	3 citrato/1 Mg	12
300	60,7	3 citrato/1 Mg	12
600	27,6	3 citrato/1 Mg	12
50	99,5	citrato	12
300	42,7	citrato	12
600	20	citrato	12

ES 2 723 751 T3

50	78,9	Mg	12
300	65,9	Mg	12
600	30,9	Mg	12
Temperatura: 50 °C			
50	99,0	3 citrato/1 Mg	8
300	100	3 citrato/1 Mg	8
600	95,7	3 citrato/1 Mg	8
50	99,1	citrato	8
300	64,2	citrato	8
600	91,1	citrato	8
50	96,2	Mg	8
300	92,3	Mg	8
600	55,8	Mg	8
50	100,0	3 citrato/1 Mg	10
300	87	3 citrato/1 Mg	10
600	69,1	3 citrato/1 Mg	10
50	95,8	citrato	10
<b>Dureza del agua</b>	<b>% de Transmitancia</b>	<b>Coadyuvante</b>	<b>pH</b>
300	50,9	citrato	10
600	68,5	citrato	10
50	96,5	Mg	10
300	81,1	Mg	10
600	35,4	Mg	10
50	98,3	3 citrato/1 Mg	12
300	31,9	3 citrato/1 Mg	12
600	24,2	3 citrato/1 Mg	12
50	97,4	citrato	12
300	37,3	citrato	12
600	17,5	citrato	12
50	69,0	Mg	12
300	57,6	Mg	12
600	27,6	Mg	12
Temperatura: 70 °C			
50	98,1	3 citrato/1 Mg	8
300	99,8	3 citrato/1 Mg	8
600	96,4	3 citrato/1 Mg	8

ES 2 723 751 T3

50	99,0	citrato	8
300	50,6	citrato	8
600	91,1	citrato	8
Temperatura: 70 °C			
50	96,3	Mg	8
300	92,3	Mg	8
600	50,9	Mg	8
50	99,1	3 citrato/1 Mg	10
300	60,8	3 citrato/1 Mg	10
600	68,5	3 citrato/1 Mg	10
50	95,5	citrato	10
300	35,2	citrato	10
600	68	citrato	10
50	86,1	Mg	10
300	72,4	Mg	10
600	38,1	Mg	10
50	96,3	3 citrato/1 Mg	12
300	27,3	3 citrato/1 Mg	12
600	22,7	3 citrato/1 Mg	12
50	98,7	citrato	12
300	28,1	citrato	12
600	14,2	citrato	12
50	62,9	Mg	12
300	51,1	Mg	12
<b>Dureza del agua</b>	<b>% de Transmitancia</b>	<b>Coadyuvante</b>	<b>pH</b>
600	24,7	Mg	12

La Figura 7 es un gráfico del rendimiento del citrato de sodio como coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, a un pH constante de 8 e ilustra el impacto de la relación Ca/coadyuvante y la temperatura en el rendimiento del coadyuvante STPP.

- 5 La Figura 8 es un gráfico del rendimiento del citrato de sodio como coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 10. Una comparación de este gráfico con los resultados obtenidos a pH 8 (Figura 7) muestra que la alcalinidad incrementada proporciona un rendimiento de coadyuvante reducido a temperaturas elevadas, particularmente alrededor de 60 °C.

- 10 La Figura 9 es un gráfico del rendimiento del citrato de sodio como coadyuvante en presencia de varios niveles de calcio, a varias temperaturas, y a un pH constante de 12. Este gráfico muestra que el citrato de sodio es un coadyuvante efectivo en la mayoría de las condiciones, pero se ve afectado adversamente por pH y temperatura altos. Una vez más, las temperaturas elevadas hacen que el sistema de citrato de sodio sea más sensible a la dureza del agua.

- 15 Las Figuras 10-12 ilustran los resultados de experimentos llevados a cabo para determinar el nivel de precipitación de calcio en presencia de MgCl<sub>2</sub> cuando la composición incluyó también cloruro de calcio, hidróxido de sodio, o carbonato de sodio.

La Figura 10 ilustra los resultados de los experimentos realizados para determinar el impacto de un hidróxido de metal alcalino soluble en agua, tal como hidróxido de sodio, sobre la precipitación de iones de dureza del agua (p. ej., Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>). La Tabla 13 muestra las composiciones de los componentes y el grado de claridad para cada composición.

**Tabla 13**

MgCl <sub>2</sub> (ppm)	CaCl <sub>2</sub> (ppm)	NaOH (ppm)	claridad
600,00	0,00	0,00	0,0
450,00	150,00	0,00	0,0
300,00	300,00	0,00	0,0
150,00	450,00	0,00	0,0
0,00	600,00	0,00	0,0
0,00	0,00	600,00	0,0
150,00	0,00	450,00	2,0
300,00	0,00	300,00	0,0
450,00	0,00	150,00	0,0
0,00	150,00	450,00	0,0
0,00	300,00	300,00	0,0
0,00	450,00	150,00	0,0
300,00	150,00	150,00	0,0
150,00	300,00	150,00	0,0
150,00	150,00	300,00	0,0
450,00	75,00	75,00	0,0
75,00	450,00	75,00	0,0
75,00	75,00	450,00	0,0
200,00	200,00	200,00	0,0

5 La Figura 10 muestra un gráfico ternario que ilustra la claridad como una función de las concentraciones de sal de magnesio soluble en agua (p. ej., MgCl<sub>2</sub>), sal de calcio soluble en agua (p. ej., CaCl<sub>2</sub>), y fuente de alcalinidad (p. ej., hidróxido de sodio). El gráfico ternario se produjo al ingresar los datos de la Tabla 1.10 en un programa estadístico, Design Expert, versión 6.0.11, disponible en Stat Ease, Mineápolis, MN. El gráfico muestra que la presencia de hidróxido de sodio no causó una precipitación significativa de iones de dureza del agua en las condiciones de ensayo.

10 La Figura 11 ilustra los resultados de los experimentos llevados a cabo para determinar el impacto de un carbonato de metal alcalino soluble en agua, tal como carbonato de sodio, en la precipitación de iones de dureza del agua (p. ej., Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>). La Tabla 14 muestra las composiciones de los componentes y el grado de claridad para cada composición.

**Tabla 14.**

MgCl <sub>2</sub> (ppm)	CaCl <sub>2</sub> (ppm)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (ppm)	claridad
600,00	0,00	0,00	0,0
450,00	150,00	0,00	0,0
300,00	300,00	0,00	0,0
150,00	450,00	0,00	0,0
0,00	600,00	0,00	0,0
0,00	0,00	600,00	0,0
150,00	0,00	450,00	0,0
300,00	0,00	300,00	0,0
450,00	0,00	150,00	0,0

ES 2 723 751 T3

0,00	150,00	450,00	2,0
0,00	300,00	300,00	2,0
0,00	450,00	150,00	2,0
300,00	150,00	150,00	0,0
150,00	300,00	150,00	0,0
150,00	150,00	300,00	2,0
450,00	75,00	75,00	0,0
75,00	450,00	75,00	0,0
75,00	75,00	450,00	0,0
200,00	200,00	200,00	2,0

5 La Figura 11 muestra un gráfico ternario que ilustra la claridad como una función de las concentraciones de sal de magnesio soluble en agua (p. ej.,  $MgCl_2$ ), sal de calcio soluble en agua (p. ej.,  $CaCl_2$ ), y fuente de alcalinidad (p. ej., carbonato de sodio). El gráfico ternario se produjo al ingresar los datos de la Tabla 14 en un programa estadístico, Design Expert, versión 6.0.11, disponible en Stat Ease, Mineápolis, MN. El gráfico muestra que la presencia de carbonato de sodio causó una precipitación significativa en las condiciones de ensayo.

10 La Figura 12 ilustra los resultados de experimentos llevados a cabo para determinar el impacto de un hidróxido de metal alcalino soluble en agua, tal como hidróxido de sodio, y un carbonato de metal alcalino soluble en agua, tal como carbonato de sodio, en la precipitación de iones de dureza del agua (p. ej.,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ ). La Tabla 15 muestra las composiciones de los componentes y el grado de claridad para cada composición.

**Tabla 15.**

<b>MgCl<sub>2</sub> (ppm)</b>	<b>CaCl<sub>2</sub> (ppm)</b>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1 NaOH (ppm)</b>	<b>claridad</b>
600,00	0,00	0,00	0,0
450,00	150,00	0,00	0,0
300,00	300,00	0,00	0,0
150,00	450,00	0,00	0,0
0,00	600,00	0,00	0,0
0,00	0,00	600,00	0,0
150,00	0,00	450,00	2,0
300,00	0,00	300,00	2,0
450,00	0,00	150,00	0,0
0,00	150,00	450,00	2,0
0,00	300,00	300,00	2,0
0,00	450,00	150,00	0,0
300,00	150,00	150,00	1,0
150,00	300,00	150,00	1,0
150,00	150,00	300,00	3,0
450,00	75,00	75,00	0,0
75,00	450,00	75,00	0,0
75,00	75,00	450,00	3,0
200,00	200,00	200,00	0,0

5 La Figura 12 muestra un gráfico ternario que ilustra la claridad como una función de las concentraciones de sal de magnesio soluble en agua (p. ej.,  $MgCl_2$ ), sal de calcio soluble en agua (p. ej.,  $CaCl_2$ ), y fuente de alcalinidad (p. ej., carbonato de sodio e hidróxido de sodio). El gráfico ternario se produjo al ingresar los datos de la Tabla 15 en un programa estadístico, Design Expert, versión 6.0.11, disponible en Stat Ease, Mineápolis, MN. El gráfico muestra que la presencia de carbonato de sodio causó una precipitación significativa en las condiciones de ensayo.

La comparación de la Figura 12 con las Figuras 10 y 11 indica que la presencia de una combinación de hidróxido de metal alcalino soluble en agua más carbonato de metal alcalino soluble en agua fue inesperadamente peor que cualquiera de las fuentes de alcalinidad solas para provocar la precipitación de iones de dureza del agua.

10 Como puede verse en las Figuras 1-9, el cloruro de magnesio igualó o superó la capacidad de STPP para ablandar el agua en la mayoría de las condiciones. Al igualar o superar la capacidad, nos referimos a que el cloruro de magnesio redujo las incrustaciones (según se refleja por el porcentaje de transmitancia) hasta un nivel comparable con o inferior al alcanzado con STPP, p. ej., para la mayoría de las relaciones molares de calcio y coadyuvante. En particular, el rendimiento del cloruro de magnesio a valores de pH de 8 y 10 superó el rendimiento de STPP en todos los valores de temperatura.

15 A un valor de pH de 12, el cloruro de magnesio comenzó con una transmitancia del 80%, pero tuvo una pendiente menor comparado con STPP. La pendiente menor indica un mejor control de la precipitación de la dureza del agua a medida que aumenta la relación calcio/coadyuvante.

20 Los resultados de los experimentos llevados a cabo para determinar el nivel de precipitación de calcio en presencia de  $MgCl_2$  cuando la composición incluyó también cloruro de calcio, hidróxido de sodio, o carbonato de sodio se ilustran en las Figuras 10-12. Estas Figuras muestran que los compuestos de magnesio (p. ej.,  $MgCl_2$ ) actuaron de manera sinérgica con los hidroxiaácidos quelantes y sus sales. En particular, estos gráficos ternarios de que el  $MgCl_2$  impidió que el calcio se precipitara y proporcionaron un efecto sinérgico en la reducción de la precipitación de agua dura cuando se combinan con otro aditivo. La sinergia en estos gráficos aparece como puntos que tienen una mayor transmitancia que la esperada del promedio aritmético ponderado de los componentes individuales.

25 La comparación entre la Figura 12 y las Figuras 10 y 11 muestra que la relación en la que los moles  $Mg >$  moles  $Ca$ , que corresponde aproximadamente a 0,5 compuesto de  $Mg >$  compuesto de  $Ca$  en peso, y con al menos 70% de alcalinidad (como carbonato de sodio) fue el área de peor precipitación de agua dura donde la alcalinidad es una mezcla de carbonato de sodio e hidróxido de sodio. En el sistema de alcalinidad mixta, la relación de  $Mg$  a  $Ca$  no afectó notablemente los resultados mientras ambos estuvieran presentes. El mayor efecto en la prevención o reducción de la precipitación en presencia de dureza del agua fue que la relación de la suma de ( $Mg + Ca$ ) en peso fue de 1/3 o menos que la cantidad total de alcalinidad combinada.

**Ejemplo 2 - La sal de magnesio soluble que incluye anión de sal de calcio soluble redujo la formación de incrustaciones del agua dura en el lavado de utensilios en relaciones más bajas**

35 Sorprendentemente, una sal de magnesio soluble en agua ( $MgCl_2$ ) que proporciona un anión que forma una sal de calcio soluble en agua redujo la formación de incrustaciones de cal del agua dura en relaciones más bajas de  $Mg^{2+}$  a  $Ca^{2+}$  que una sal de magnesio ( $MgSO_4$ ) que proporciona un anión de una sal de calcio insoluble en agua.

40 Se operaron un primer vaso y un segundo vaso a través de una máquina lavavajillas durante 100 ciclos usando agua dura de 17 granos en una máquina lavavajillas con compuesto de magnesio soluble en agua, cloruro de magnesio o sulfato de magnesio, introducido como el único agente de lavado. Los compuestos de magnesio solubles en agua se introdujeron en relaciones molares de ion de magnesio a ion de calcio de 1:1. No se usó detergente en ninguno de los ciclos de lavado.

45 Los resultados en la Figura 13 comparan los vasos aclarados con dos fuentes de compuesto de magnesio soluble en agua como la fuente del ion de magnesio añadido. El cloruro de magnesio y el cloruro de calcio son ambos solubles. Sin embargo, el sulfato de magnesio es soluble pero el sulfato de calcio es solo ligeramente soluble. La solubilidad en agua de diferentes compuestos de magnesio se muestra en la Tabla 16.

**Tabla 16.**

Compuesto	Solubilidad en agua (20 °C)
cloruro de magnesio	54,6
sulfato de magnesio	33,7
cloruro de calcio	42,0
sulfato de calcio	0,2

De forma interesante, el cloruro de magnesio redujo efectivamente la formación de incrustaciones de cal del agua dura a una concentración más baja que el sulfato de magnesio.

Se encontró que un compuesto de magnesio, tal como cloruro de magnesio, en el que la sal de calcio análoga es soluble en agua, es más efectivo para prevenir las incrustaciones de agua dura que uno en el que la sal de calcio análoga es insoluble en agua. La Figura 13 ilustra esto en una relación molar 1:1 de ion de magnesio total a ion de calcio para ambas sales.

**Ejemplo 3 - La composición de limpieza que contiene sal de magnesio soluble en agua eliminó residuos de proteínas en el lavado de utensilios**

Sorprendentemente, la adición de un ion de dureza (Mg<sup>2+</sup>) a una composición de lavado de utensilios sin fósforo dio como resultado un rendimiento de limpieza igual o mejor en comparación con un detergente para lavar utensilios que contiene fósforo, sin sal de magnesio convencional.

Un primer vaso (H) se ensució con leche y se lavó con 1000 ppm de Fórmula A a 71,1 °C en 0,29 kg/m<sup>3</sup> (160 °F en 17 gpg) de agua dura. Un segundo vaso (I) se ensució con leche y se lavó con 1000 ppm de un detergente de lavado de utensilios convencional comparable a 71,1 °C (160 ° F) en de agua dura de 17 granos. La secuencia de ensuciamiento y lavado se repitió 10 veces para cada vaso.

Los vasos se trataron entonces con colorante Azul de Comassie, que tiñe las proteínas de azul. La intensidad del color azul en los vasos tratados fue directamente proporcional al nivel de proteína (es decir, leche) que queda en la superficie. Los vasos se llenaron con un polvo blanco (para proporcionar un mayor contraste para el color azul), se inspeccionaron visualmente y se fotografiaron.

**Fórmula A**

Ingrediente	% en Peso
hidróxido de sodio	48
agua	14
cloruro de cinc, 62,5%	0,2
aluminato de sodio, 45%	0,2
copolímero de etoxi-propoxi	1
copolímero de maleico acrilato	2
dispersante de poliacrilato de sodio	4
sulfato de sodio	11
cloruro de magnesio	10
citrato de sodio	10

En un segundo experimento, un primer lado (J) de una taza de café muy sucia con café y crema (que contiene proteínas) se puso en una disolución de 1000 ppm de un detergente para lavar utensilios en agua dura de 17 granos durante 30 segundos a temperatura ambiente. Un segundo lado (K) de la taza de café se empapó en una disolución de 1000 ppm de Fórmula A en agua dura de 17 granos durante 30 segundos a temperatura ambiente. Una parte de la taza entre los dos lados, no fue tratada con detergente. La copa no se tiñó con tinte Azul de Comassie. La copa fue inspeccionada visualmente y fotografiada.

La Figura 14 muestra la fotografía de los dos vasos. El vaso lavado usando el detergente para lavar utensilios sin magnesio convencional está a la izquierda y el vaso lavado usando Fórmula A que contiene sal de magnesio está a la derecha. Como se muestra en la Figura 14, hay una franja vertical más oscura de tinte visible en la parte inferior del vidrio de la izquierda. El detergente sin fósforo que contiene sal de magnesio no tenía esa franja. Por lo tanto, se determinó que las composiciones de la presente invención eliminaban más proteínas que el detergente de lavado de utensilios convencional sin sal de magnesio que contiene fósforo.

La Figura 15 muestra una fotografía de la taza. El lado izquierdo de la taza se lavó usando el detergente de lavado de utensilios convencional sin magnesio. El lado derecho de la taza se lavó usando la Fórmula A que contienen sal de magnesio. Como se muestra en la Figura 15, los dos lados de la taza se ven igualmente limpios. El detergente sin fósforo que contiene sal de magnesio limpió tan bien como el detergente para lavado de utensilios convencional que carece de sal de magnesio, que contiene fósforo.

**Ejemplo 4 - El lavado o aclarado de utensilios con agua que contiene un compuesto de magnesio soluble en agua redujo la formación de incrustaciones del agua dura**

Sorprendentemente, la adición de un ion de dureza ( $Mg^{2+}$ ) al agua de aclarado redujo la formación de incrustaciones del agua dura en los vasos después del lavado.

- 5 Un primer vaso y un segundo vaso se lavaron repetidamente (100 ciclos) con un detergente para lavado de utensilios (1.000 ppm). El primer vaso se lavó con un detergente de lavado de utensilios (Fórmula A, Ejemplo 3) que contenía cloruro de magnesio en agua de  $0,29 \text{ kg/m}^3$  (17 granos por galón (gpg)) de dureza del agua y se aclaró con agua de 17 grano de dureza, que corresponde a 300 ppm de Ca calculado como  $CaCO_3$  y 100 ppm de Mg calculado como  $CaCO_3$ . El segundo vaso se lavó con un detergente de lavado de utensilios (Fórmula A) que contenía cloruro de magnesio en agua con una dureza de 5gpg y se aclaró con agua con una dureza de 5 granos que también contenía 48 ppm de ion de magnesio. El agua de aclarado no contenía ningún aditivo (p. ej., abrillantador) aparte del compuesto de magnesio.

- 15 Después de lavar con detergente de lavado de utensilios, aclarado y secado, los dos vasos (Figura 16) mostraron una claridad comparable. Normalmente, se esperaría que el lavado en agua dura de 17 granos seguido del aclarado con agua produjera más manchas en la cristalería que en el agua más blanda (vaso izquierdo en la Figura 16). El lavado en agua dura de 5 granos seguido del aclarado con agua típicamente produce una cristalería clara, y esto se confirma por la Figura 16 (vaso derecho). En este experimento, el lavado con un detergente que contiene cloruro de magnesio y/o el aclarado con agua que contiene iones de magnesio redujo o eliminó la turbidez que se observa típicamente cuando se usa agua dura, p. ej., agua dura de 17 granos. Los niveles bajos de iones de magnesio fueron efectivos para reducir la acumulación de incrustaciones en varios niveles de dureza del agua.

**Ejemplo 5 - La composición de limpieza que contiene sal de magnesio soluble en agua eliminó la suciedad de la superficie dura sin manchas**

Sorprendentemente, la adición de un ion de dureza ( $Mg^{2+}$ ) a un tensioactivo dio lugar a una superficie dura más limpia con manchas reducidas que la limpieza con agua dura.

- 25 Se preparó un limpiador de ducha que contenía 0,1% de un copolímero EO-PO inverso como agente de laminado y 0,005% de cloruro de magnesio para el control de las incrustaciones. La mitad de una baldosa cerámica negra se limpió con el limpiador de superficies duras que contenía sal de magnesio. Una parte de la mitad restante se limpió con la misma composición que carecía de sal de magnesio, es decir, 0,1% del copolímero EO-PO inverso. Otra parte de la mitad restante se dejó sin tratar. La baldosa se aclaró entonces agua dura de 17 granos y se dejó secar al aire.
- 30 La baldosa fue inspeccionada visualmente para detectar manchas de agua.

No se observaron manchas de agua en el lado tratado con el limpiador de superficies duras que contiene sal de magnesio. Se observaron numerosas manchas de agua en la parte limpiada con el limpiador convencional (es decir, tensioactivo) y la parte no limpiada de la baldosa.

**Ejemplo 6 - El compuesto de magnesio soluble en agua redujo las estrías por el limpiador de vidrio**

- 35 Sorprendentemente, el limpiador de vidrio que contiene un ion de dureza ( $Mg^{2+}$ ) limpió el vidrio con estrías reducidas.

El limpiador de vidrio comercial de Fórmula B se diluyó 1:16 en agua dura de 17 granos y se usó para limpiar una ventana. En una dilución de 1:16, el limpiador de vidrio de Fórmula B carece de suficiente coadyuvante como para contrarrestar el agua dura de 17 granos. Otra parte de la misma ventana se limpió con una dilución 1:16 de Fórmula B en la que la composición de uso también contenía 200 ppm de cloruro de magnesio.

**40 Fórmula B**

Ingrediente	% en peso
agua	73
policarboxilato, sal sódica	1
n-propoxipropanol	18
monoetanolamina	1,9
copolímero propoxi-etoxi	0,10
lauril sulfato de sodio 30%,	4,9
ácido cítrico, 50%	0,10
EDTA tetrasódico, 40%	1,0
colorante	0,05

fragancia	0,10
-----------	------

Se observó que la formación de estrías en el vidrio se redujo en gran medida con la adición de la sal de magnesio soluble en agua a la fórmula.

5 **Ejemplo 7 - Uso de un compuesto de magnesio soluble en agua en una composición detergente que carece de coadyuvante**

Se realizó un ensayo de diez ciclos para determinar la efectividad de una composición de limpieza convencional conocida que comprende un coadyuvante, es decir, Solid Power®, disponible comercialmente en Ecolab Inc., cuando el coadyuvante se reemplazó con una sal de magnesio soluble en agua, p. ej., MgCl<sub>2</sub>. La evaluación incluyó el lavado de vasos sucios con leche/grasa con una temperatura del agua de 71,1 °C (160 ° F).

10 Todos los vasos lavados se puntuaron visualmente para detectar manchas y también para la película de residuo residual, siendo "1" un vaso perfectamente limpio y "5" totalmente cubierto por las manchas o la película de residuo residual. La siguiente tabla resume la escala de clasificación de los vasos.

**Tabla 17.**

Calificación	Manchas	Película
1	Sin manchas	Sin película
2	¼ del vaso manchado	Traza/apenas perceptible
3	½ del vaso manchado	Película ligera
4	¾ del vaso manchado	Película moderada
5	Vaso completo manchado	Película intensa

15 Los resultados se muestran en la tabla a continuación. La composición de limpieza convencional también se usó como un control.

**Tabla 18.**

	Dureza del agua (Granos)	Tipo de Ensayo Puntuación	Vasos sucios para la medición de la eliminación de los residuos	Vasos limpios para la medición de la redeposición de residuos	pH de la disolución de uso a 1200 ppm
Polvo sólido (control), 1200ppm	17	Manchas	4,8	5,0	12,04
		Película	2,9	2,0	
1200 ppm de polvo sólido con 300 ppm de MgCl <sub>2</sub>	17	Manchas	3,8	4,2	11,19
		Película	3,1	2,8	
1200 ppm de polvo sólido con 150 ppm de MgCl <sub>2</sub>	17	Manchas	3,3	2,8	11,36
		Película	2,7	2,0	

20 Como se puede ver en esta tabla, la composición que comprende un compuesto de magnesio soluble en agua en lugar de un coadyuvante tradicional logró resultados iguales, si no mayores, en la limpieza que el detergente convencional que comprende un coadyuvante.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de limpieza de utensilios que comprende las siguientes etapas:
  - 5 poner en contacto el utensilio con una composición que comprende agua dura que tiene un nivel total de iones de calcio y magnesio en exceso de 100 ppm expresados en unidades de ppm de  $\text{CaCO}_3$ , una sal de magnesio soluble en agua, y una mezcla de una fuente de alcalinidad y un tensioactivo,
  - en donde la composición acuosa durante el contacto comprende ion de magnesio en una cantidad molar igual a o en exceso sobre una cantidad molar de ion de calcio; y recuperar el utensilio con una cantidad aceptable de manchas de agua dura, en donde una cantidad aceptable de manchas de agua dura comprende hasta un cuarto de la superficie que contiene manchas, y
  - 10 en donde la composición tiene un pH de entre 8 y 10.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la composición comprende menos del 2% en peso de agente quelante.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la composición comprende menos del 2% en peso de agente de umbral.
4. El método de la reivindicación 1, en donde la composición durante el contacto comprende ion magnesio en un % en peso mayor o igual a la mitad del % en peso del ion de calcio.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, en donde la sal de magnesio soluble en agua comprende un anión que forma una sal de calcio soluble.
6. El método de la reivindicación 1, en donde la fuente de alcalinidad se selecciona del grupo que consiste en un carbonato de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino, y combinaciones de los mismos.
- 20 7. El método de la reivindicación 6, en donde el carbonato de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de litio, sesquicarbonato de sodio, sesquicarbonato de potasio, sesquicarbonato de litio y combinaciones de los mismos.
8. El método de la reivindicación 6, en donde el hidróxido de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio y combinaciones de los mismos.
- 25 9. El método de la reivindicación 1, en donde el tensioactivo es un tensioactivo no iónico de baja espumación.
10. El método de la reivindicación 1, en donde la sal de magnesio soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en acetato de magnesio, benzoato de magnesio, bromuro de magnesio, bromato de magnesio, clorato de magnesio, cloruro de magnesio, cromato de magnesio, citrato de magnesio, formato de magnesio, hexafluorosilicato de magnesio, yodato de magnesio, yoduro de magnesio, lactato de magnesio, molibdato de magnesio, nitrato de magnesio, perclorato de magnesio, fosfinato de magnesio, salicilato de magnesio, sulfato de magnesio, sulfito de magnesio, tiosulfato de magnesio, un hidrato de los mismos y una mezcla de los mismos.
- 30 11. El método de la reivindicación 1, en donde la composición durante el contacto comprende ion de magnesio en una relación molar de magnesio a calcio mayor de o igual a uno
12. El método de la reivindicación 1, en donde la composición comprende menos del 1% en peso de fósforo.
- 35 13. El método de la reivindicación 1, en donde la composición comprende menos del 1% en peso de fosfato.

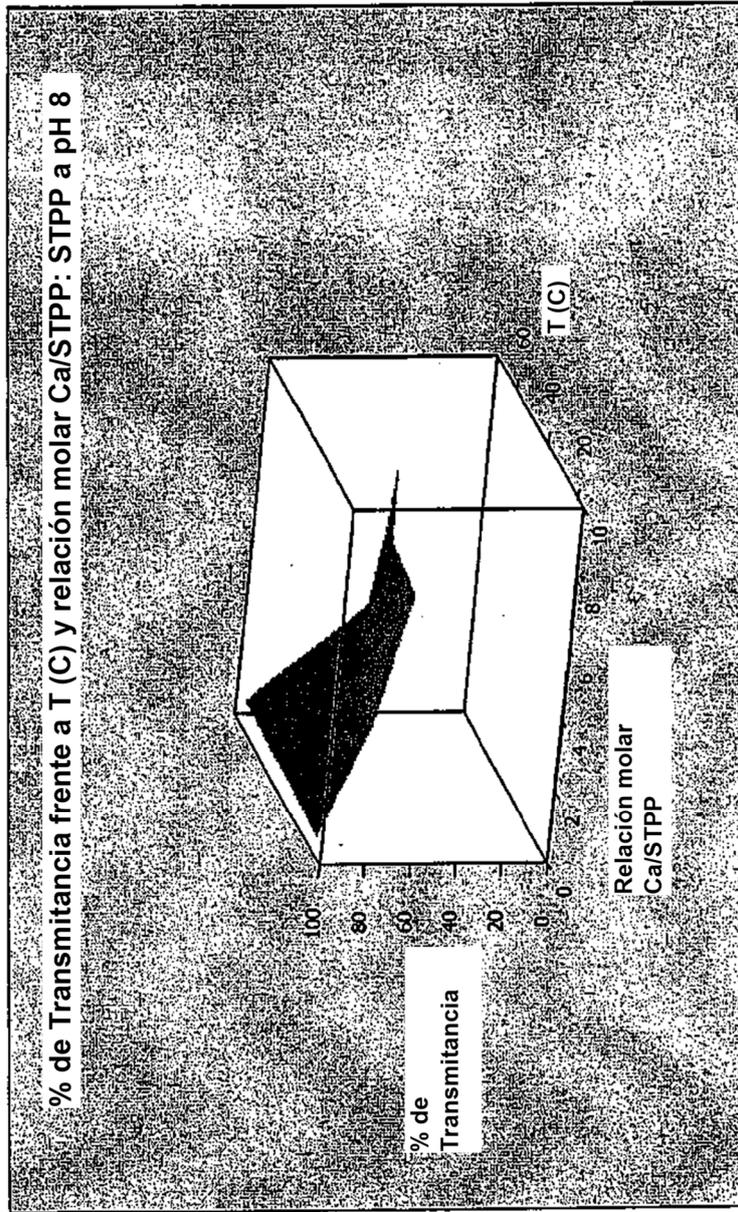


Figura 1

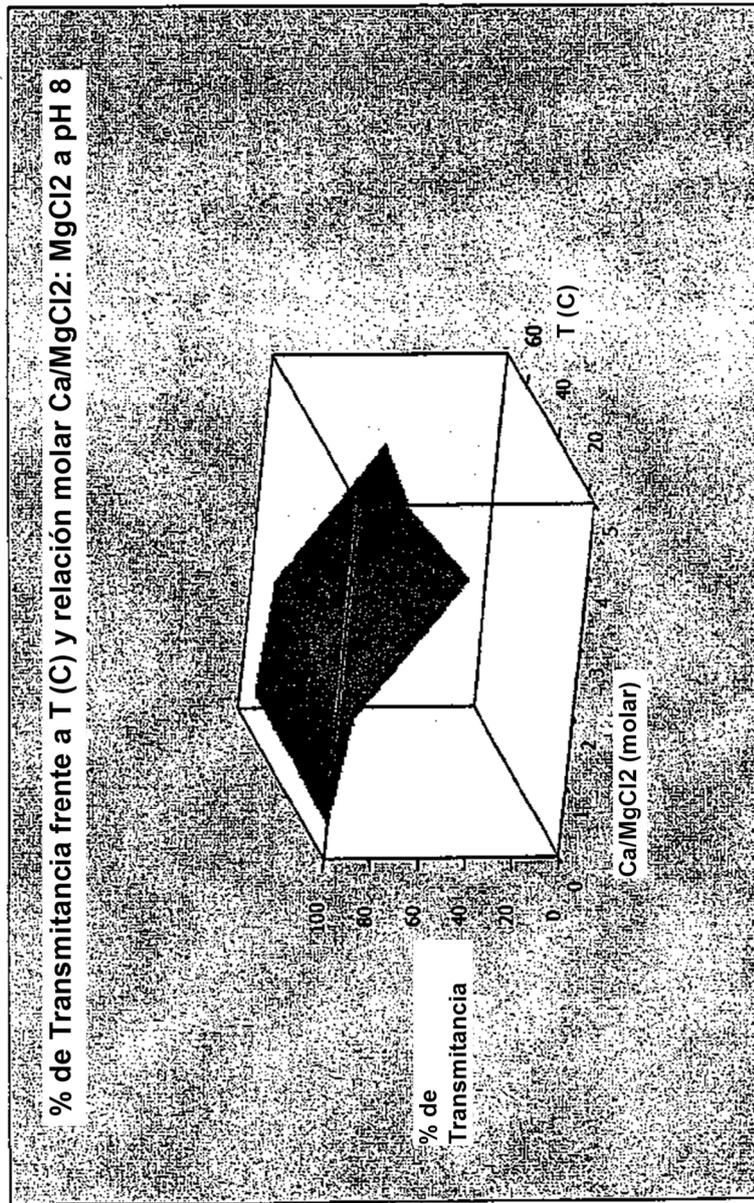


Figura 2

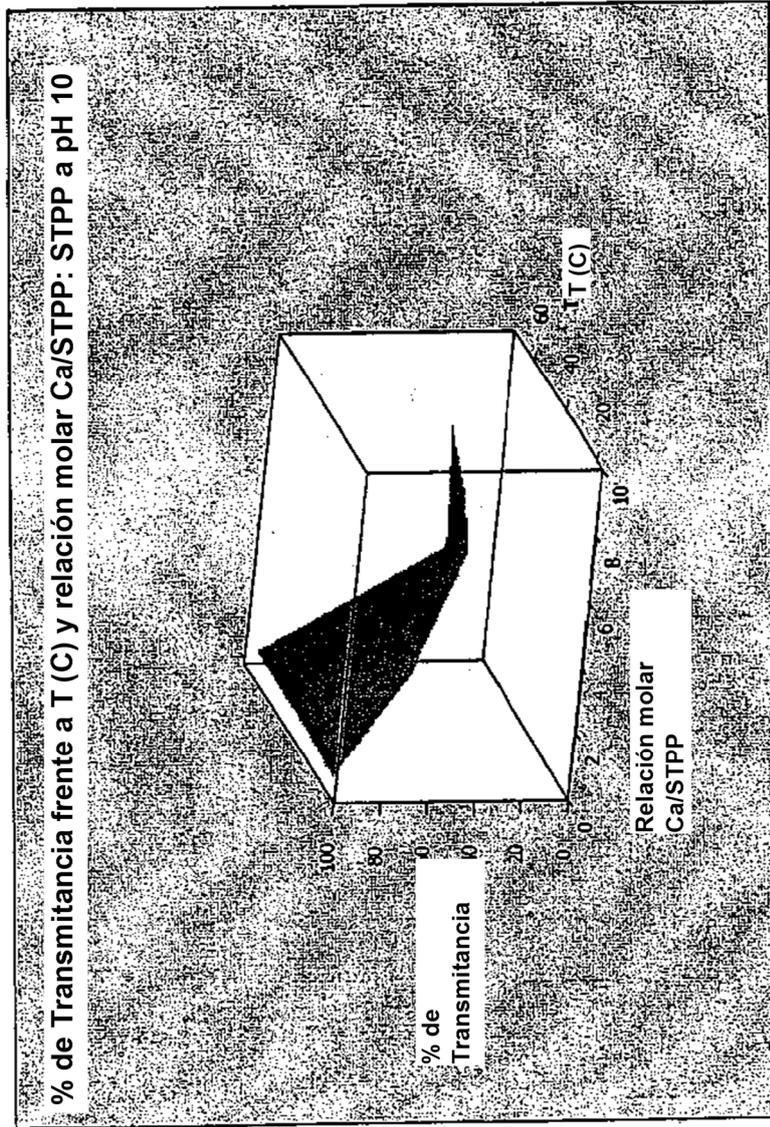


Figura 3

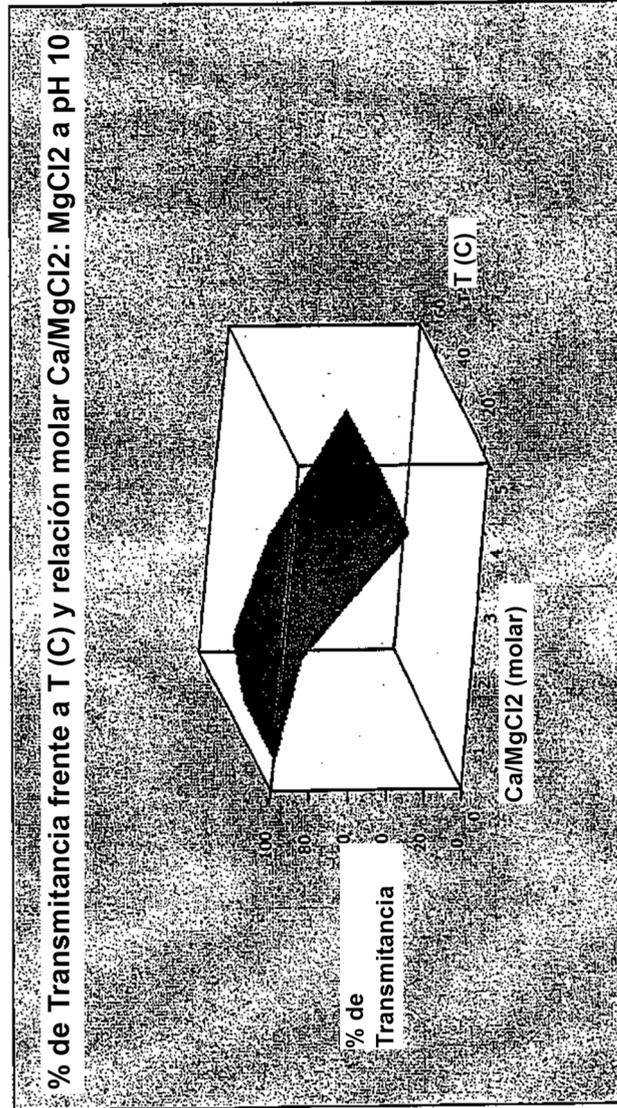


Figura 4

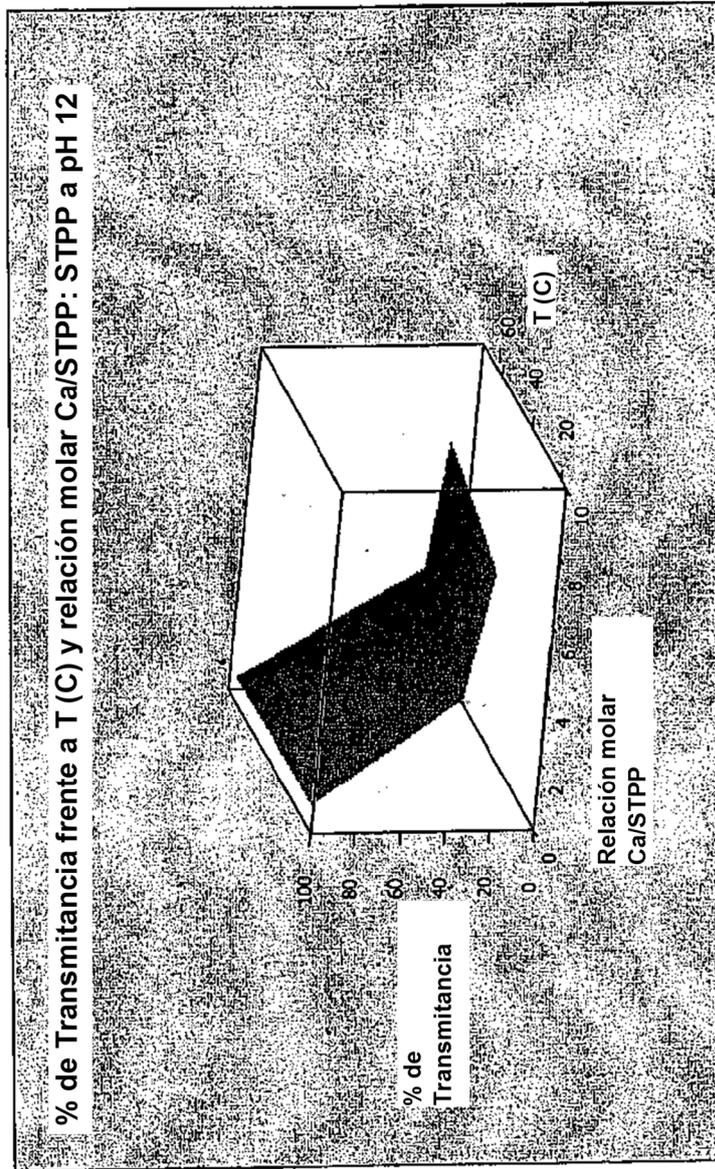


Figura 5

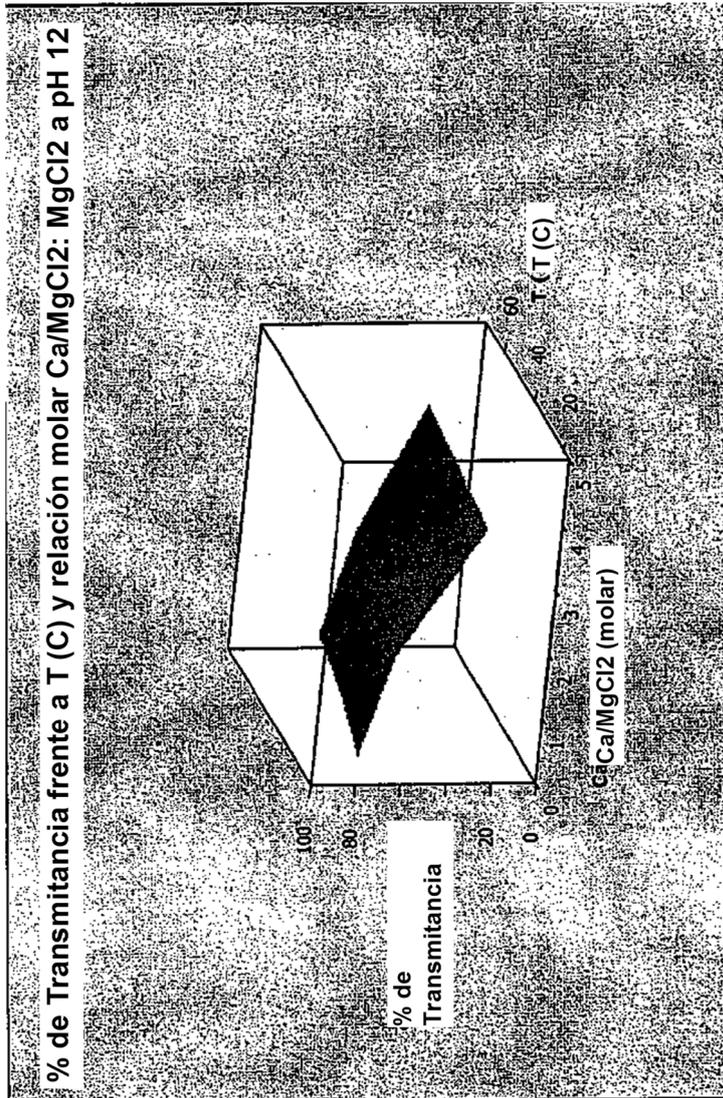


Figura 6

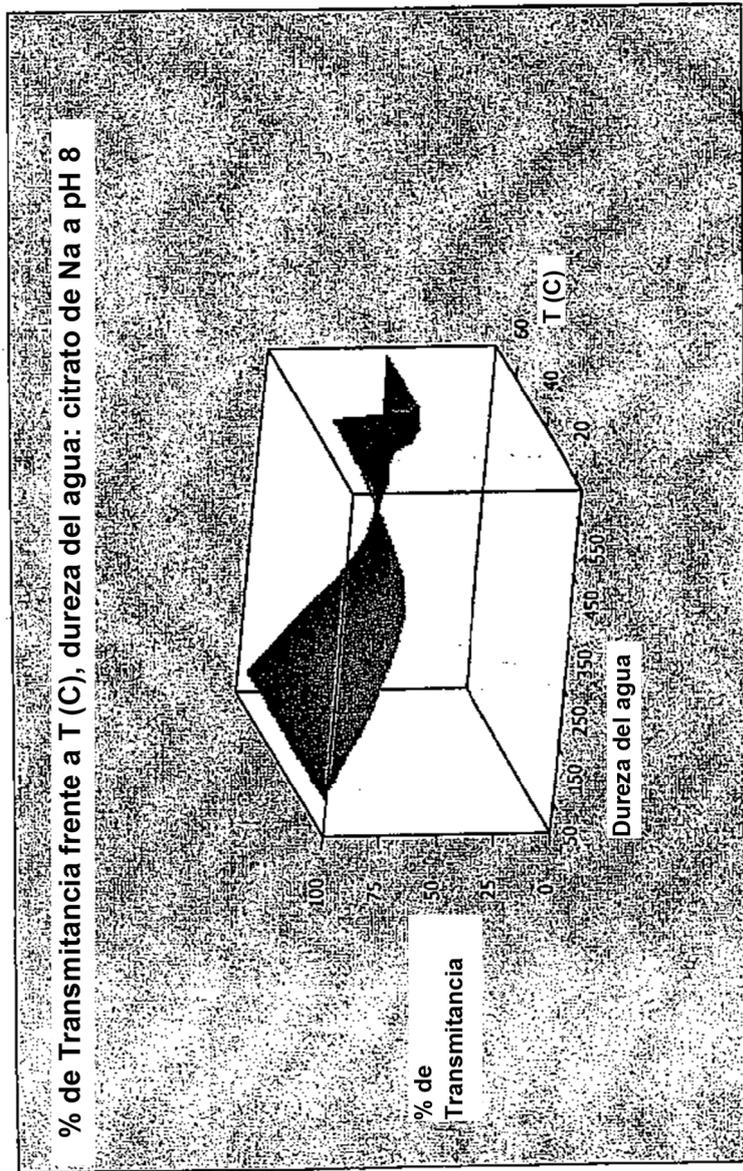


Figura 7

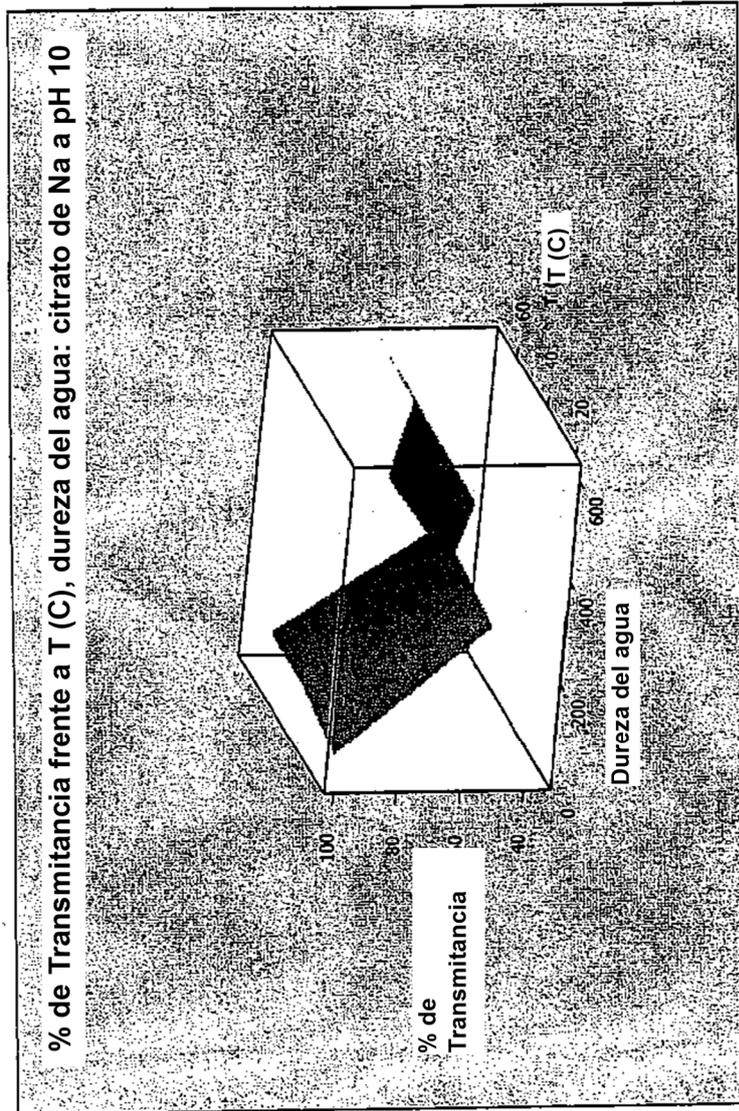


Figura 8

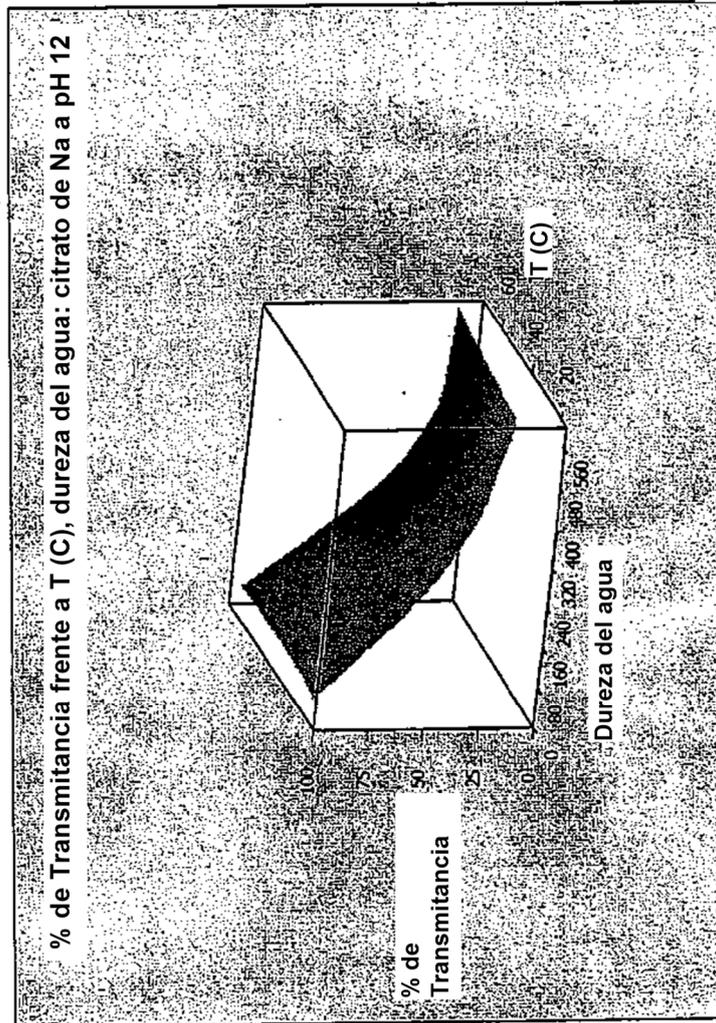
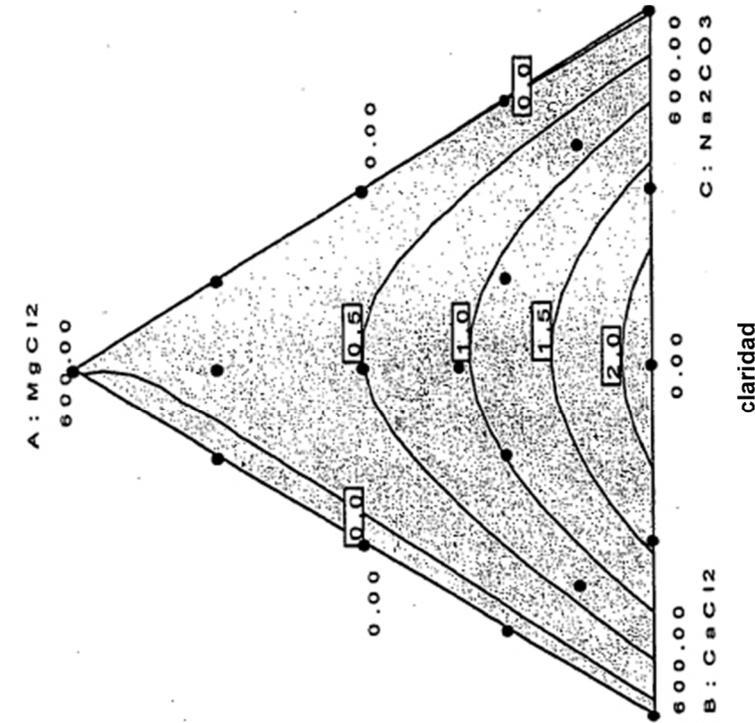


Figura 9





- 0 = claro después de 2 minutos de mezclado
- 1 = ligeramente turbio
- 2 = turbio
- 3 = precipitado definido

claridad

Figura 11

DESIGN-SHEET SIZE:  
 8.5" x 11" PRINT  
 24 x 36 PLOT

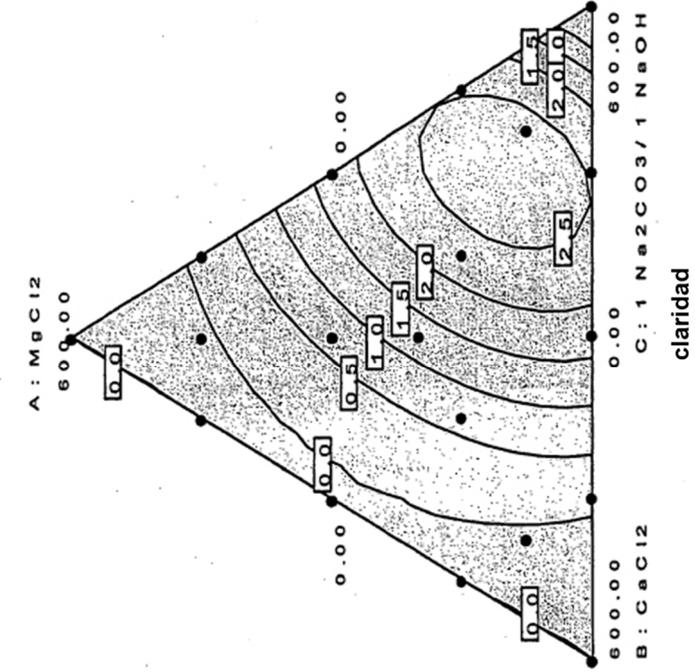


Figura 12

- 0 = claro después de 2 minutos de mezclado
- 1 = ligeramente turbio
- 2 = turbio
- 3 = precipitado definido

DESIGNER: P. J. ...  
 DRAWN: ...  
 REF: ...

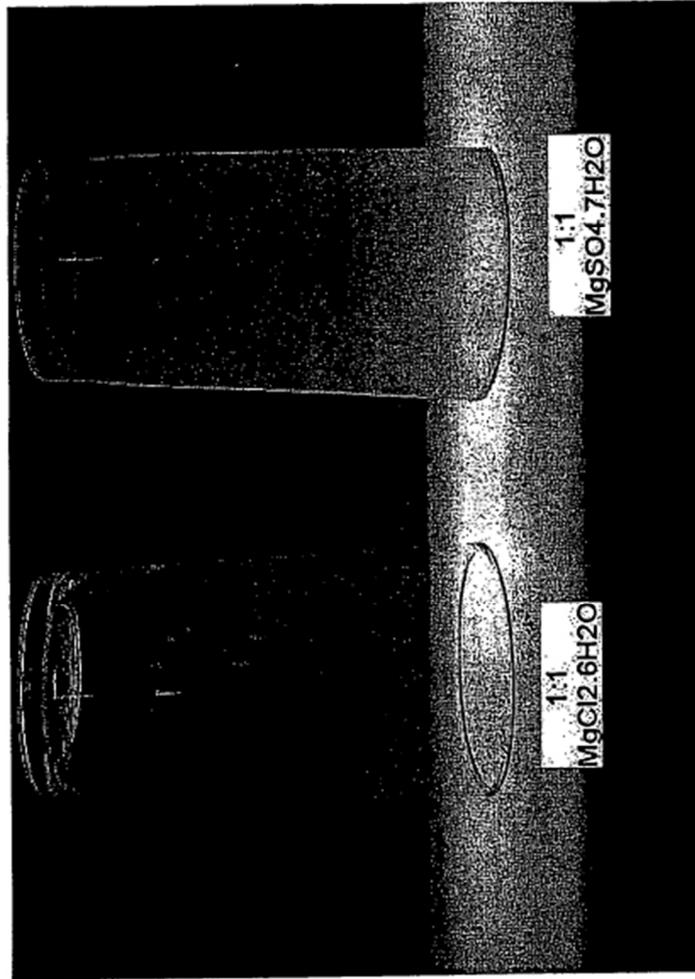


Figura 13

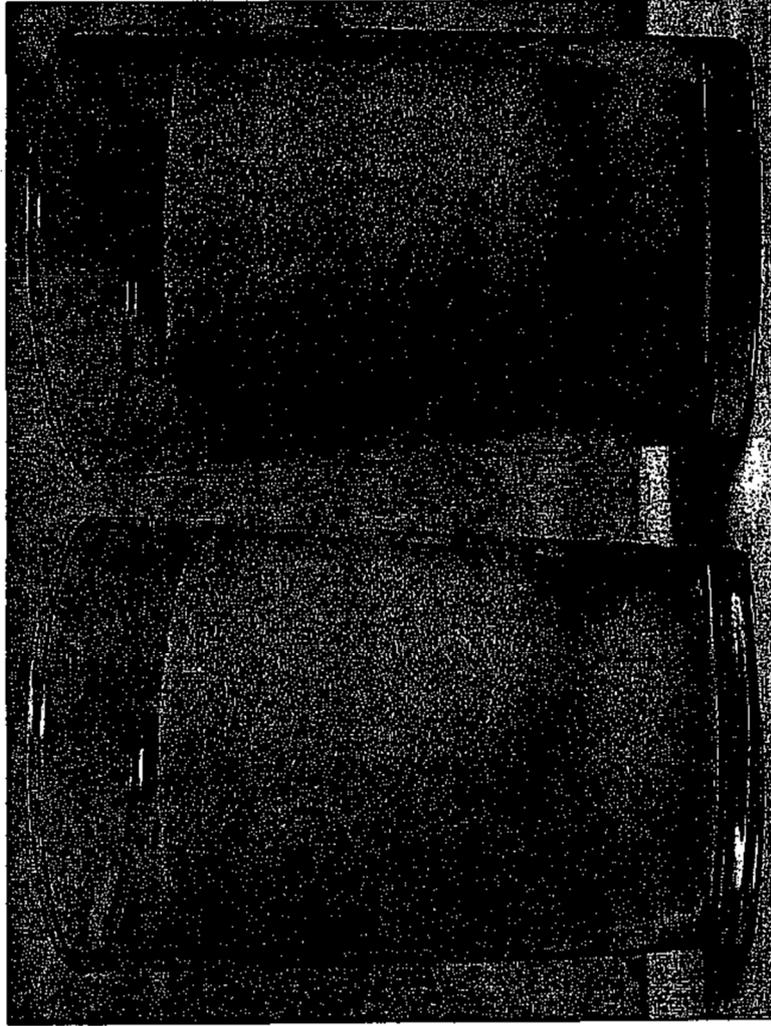


Figura 14

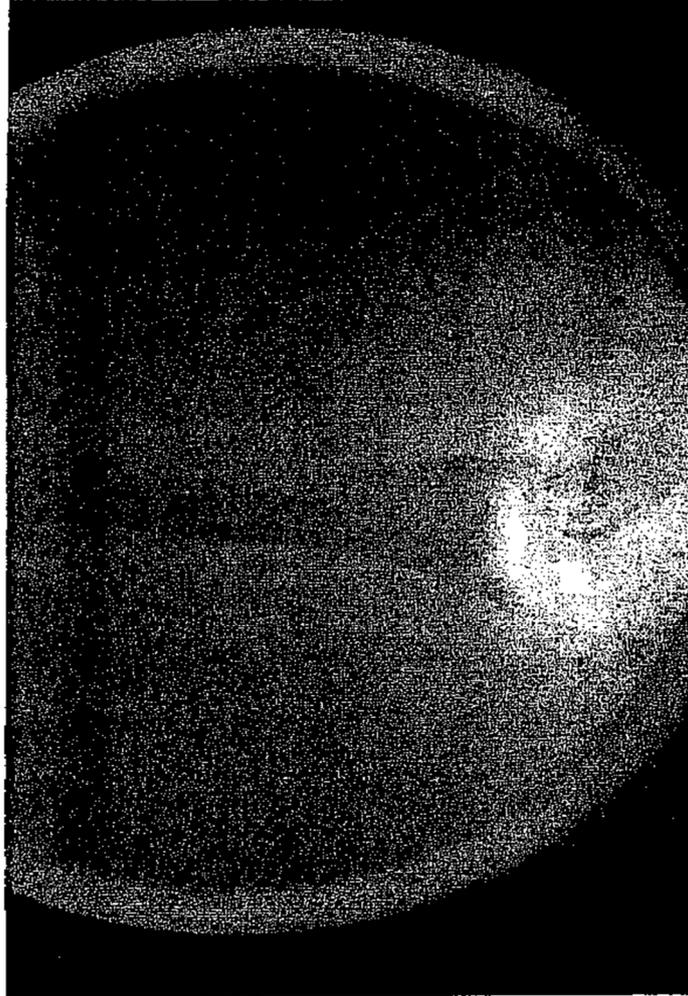


Figura 15

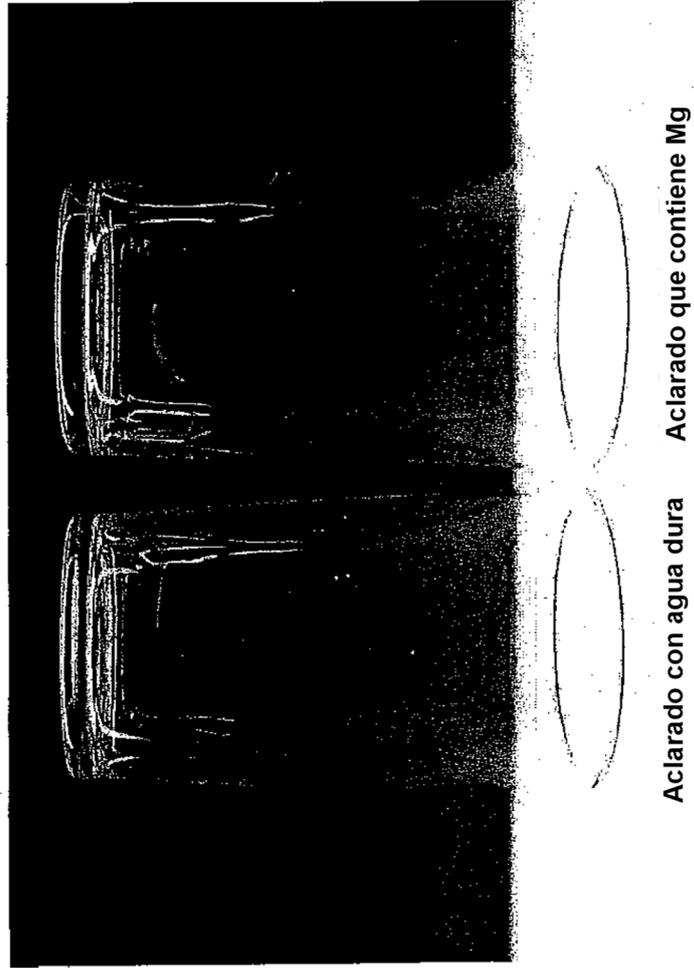


Figura 16