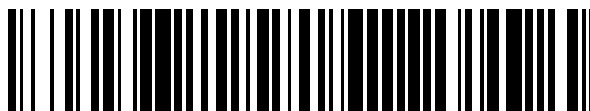


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 287**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/06** (2006.01)

**C11D 3/10** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 3/39** (2006.01)

**C11D 17/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2006 E 12178998 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2520641**

54 Título: **Composición detergente para lavavajillas con bajo contenido en fosfato**

30 Prioridad:

**30.06.2005 US 695372 P**

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

**15.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SONG, XINBEI y  
SONG, BRIAN X**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 727 287 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición detergente para lavavajillas con bajo contenido en fosfato

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de lavado de vajillas granulada que comprende al menos un polímero dispersante, al menos un aditivo reforzante de la detergencia sin fosfato tal como un aditivo reforzante de la detergencia de tipo carbonato y un bajo nivel de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato, en donde la composición está exenta de bicarbonato y tiene una densidad mayor de 0,9 g/cm<sup>3</sup>.

**Antecedentes de la invención**

En los últimos años, se ha puesto cada vez más atención en los problemas de contaminación ambiental (p. ej., contaminación del agua). Los fosfatos se han identificado como un factor que contribuye a la eutrofización (es decir, estímulo del crecimiento de algas) y se ha puesto un esfuerzo considerable en intentar sustituir la totalidad o al menos una parte significativa del fosfato condensado alcalino utilizado en los detergentes para lavavajillas por sustancias químicas que sean más aceptables desde el punto de vista ecológico.

La técnica está repleta de descripciones de composiciones limpiadoras granuladas sin fosfato que contienen, frecuentemente, ingredientes estéricos. Se han descrito numerosos procesos para su fabricación. En las composiciones modernas para lavavajillas, la limitación o incluso la eliminación completa de un ingrediente aditivo reforzante de la detergencia inorgánico principal, sales de fosfato, produce una carencia de características limpiadoras y de procesamiento en dichas composiciones limpiadoras granuladas para lavavajillas. Por lo tanto, existe la necesidad de una composición detergente para lavavajillas optimizada que proporcione la limpieza deseada a la vez que limite la presencia de fosfatos en la composición.

El documento WO 9310210 se refiere a un método para fabricar un aditivo reforzante de la detergencia de unión de calcio que comprende un aditivo de lavado alcalino granulado elaborado a partir de sales sódicas de homopolímeros o copolímeros de ácido (met)acrílico, otros aditivos reforzantes de la detergencia, agentes blanqueantes, agua y, opcionalmente, tensioactivos no iónicos de baja espumación, activadores del blanqueador, fragancias y colorantes. El aditivo reforzante de la detergencia se fabrica mezclando primero el poli(met)acrilato pulverizado y/o los aditivos detergentes alcalinos granulados que contienen carbonato sódico comprimido, y un granulado que contiene otros aditivos reforzantes de la detergencia en forma aglomerada, con agua y, opcionalmente, otros componentes líquidos; posteriormente, mezclar el granulado con el agente blanqueante y, opcionalmente, con un activador del blanqueador, fragancia, enzimas y colorante, empolverar el granulado ligeramente pegajoso así obtenido con carbonato sódico en polvo y finalmente pulverizarlo con tensioactivos no iónicos, aglutinando así el exceso de polvo de carbonato.

La patente US-5.693.602A se refiere a una composición de lavado de vajillas en polvo exenta de fosfato que contiene una mezcla de una enzima proteasa y una enzima amilasa, que ha resultado ser muy útil en la limpieza de la vajilla. Las composiciones contienen tensioactivos no iónicos, y un silicato de metal alcalino y agente blanqueante.

La patente US-5.559.089A se refiere a detergentes para lavavajillas automáticos suministrados en forma compacta y cómoda sin blanqueadores de cloro o aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato. Así, se usa un blanqueador de monopersulfato tal como 2KHSO<sub>5</sub>.KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> junto con enzimas proteasa o amilasa y dispersantes orgánicos de tipo acrilato para proporcionar una buena limpieza de los utensilios. Pueden estar presentes en la composición aditivos reforzantes de la detergencia débiles, tales como citrato y agentes reguladores del pH, tales como carbonato, bicarbonato y silicato.

El documento WO 9217565A1 se refiere a detergentes para lavavajillas con bajo contenido de sustancias alcalinas, fosfato y cloro que contienen componentes aditivos reforzantes de la detergencia de unión a calcio, carbonato sódico, silicato sólido, percompuestos sólidos, activadores y agentes reguladores de la tensión superficial y, si se desea, componentes minoritarios en forma de un compuesto que se puede almacenar en forma fluida, sin polvo, en polvo o granulado con densidades aparentes de 650 g/l sobre la base de una mezcla, concentrada por mezcla simple, de los componentes sólidos finamente divididos con los componentes fluidos absorbidos en los anteriores, que contienen de 15 a 30 % en peso, con respecto al peso total del detergente para lavavajillas, de un compuesto de poli(met)acrilato, producido en una etapa de proceso independiente, de la composición siguiente (% en peso se refiere aquí al compuesto de poli(met)acrilato): (a) 35 a 60 % en peso de sales sódicas de al menos un ácido (met)acrílico homopolimérico o copolimérico; (b) de 25 a 50 % en peso de carbonato de sodio (calculado sin agua); (c) de 4 a 20 % en peso de sulfato de sodio (calculado sin agua); (d) de 1 a 7 % en peso de agua, que se premezcla con al menos una proporción de los componentes fluidos y, si se desea, una proporción de los componentes sólidos finamente divididos del detergente para lavavajillas en una primera etapa parcial y posteriormente se mezclan con el resto de componentes del detergente para lavavajillas.

## Resumen de la invención

La presente invención se refiere a una composición según la reivindicación 1. La presente invención también se refiere a un método para utilizar la composición para lavar platos.

## Descripción detallada de la invención

En la presente memoria, el término “vajilla” o “platos” significa vajilla, cubertería y cristalería de cualquier tipo (platos, tazones, vasos, jarras), utensilios de cocina (ollas, cacerolas y sartenes, bandejas para el horno), material de vidrio, artículos de mesa de plata o cubertería y cubiertos, tabla de cortar, equipos para preparar los alimentos, etc., lavados antes o después de estar en contacto con los alimentos, usados en un proceso de preparación de alimentos y/o para servir los alimentos.

Con referencia a los polímeros descritos en la presente memoria, el término peso molecular promedio en peso es el peso molecular promedio en peso determinado mediante cromatografía de filtración en gel según el protocolo que se encuentra en Colloids and Surfaces, Physico Chemical & Engineering Aspects, vol. 162, 2.000, págs. 107-121. Las unidades son daltons.

Debe entenderse que cada limitación numérica máxima dada a lo largo de toda esta memoria descriptiva debería incluir cada limitación numérica mínima, como si estas limitaciones numéricas mínimas estuvieran expresamente indicadas en la presente memoria. Cada limitación numérica mínima proporcionada a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada limitación numérica superior, como si dichas limitaciones numéricas superiores estuvieran expresamente escritas en la presente memoria. Cada intervalo numérico proporcionado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada intervalo numérico más limitado que se encuentra dentro de dicho intervalo numérico más amplio, como si todos los citados intervalos numéricos más limitados estuviesen expresamente escritos en la presente memoria.

### Densidad

La densidad aparente de las composiciones detergentes granuladas según la presente invención es mayor de  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , más habitualmente de al menos  $0,95 \text{ g/cm}^3$  y más preferiblemente de  $0,95 \text{ g/cm}^3$  a aproximadamente  $1,2 \text{ g/cm}^3$ .

La densidad aparente se mide con un simple embudo y un dispositivo de copa que consiste en un embudo cónico montado de forma rígida sobre una base y provisto de una válvula de aleta en su extremo inferior para permitir que el contenido del embudo pueda vaciarse en una copa cilíndrica alineada con el eje y dispuesta debajo del embudo. El embudo mide 130 mm y 40 mm en su extremo superior e inferior, respectivamente. Está montado de forma que el extremo inferior se encuentra a 140 mm por encima de la superficie superior de la base. La copa tiene una altura total de 90 mm, una altura interna de 87 mm y un diámetro interno de 84 mm. Su volumen nominal es de 500 ml.

Para realizar una medición se llena manualmente el embudo con polvo, se abre la válvula de aleta y se deja que el polvo llene hasta rebosar la copa. Se retira la copa llena del marco y se elimina el exceso de polvo de la copa pasando un elemento con un borde recto, p. ej., un cuchillo, por su borde superior. A continuación se pesa la copa llena y se multiplica por dos el valor obtenido para el peso de polvo, obteniéndose así la densidad aparente en  $\text{g/cm}^3$ . En caso necesario se repiten las mediciones.

El tamaño de partícula de los componentes de las composiciones granuladas según la invención deberá ser preferiblemente tal que no más de 5 % de las partículas tengan un diámetro mayor de 1,4 mm y no más de 5 % de las partículas tengan un diámetro inferior a 0,15 mm.

### Dispersantes poliméricos

La presente composición comprende de 0,1 % en peso a 20 % en peso, de 1 % en peso a 15 % en peso, de 1 % en peso a 10 % en peso del detergente para lavavajillas de un dispersante polimérico.

Los polímeros adecuados están generalmente al menos parcialmente neutralizados en la forma de sus sales de metal alcalino, amonio u otras sales de cationes convencionales. En cuanto a los metales alcalinos, las sales de sodio son especialmente las más preferidas. Aunque el peso molecular promedio en peso de dichos dispersantes puede variar dentro de un amplio intervalo, es preferiblemente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 500.000, más preferiblemente es de aproximadamente 2000 a aproximadamente 250.000 y con máxima preferencia, de aproximadamente 3000 a aproximadamente 100.000. Los ejemplos no limitativos de dichos materiales son los siguientes. Poliacrilato de sodio con un peso molecular nominal de aproximadamente 4500, que puede obtenerse de Rohm & Haas con el nombre comercial de ACUSOL® 445N, o copolímeros de acrilato/maleato, tales como los comercializados con el nombre comercial de SOKALAN®, de BASF Corp., son los dispersantes preferidos en la presente memoria. El dispersante polimérico comercializado con el nombre comercial de SOKALAN® CP45 es un copolímero parcialmente neutralizado de ácido metacrílico y sal sódica de anhídrido maleico también es adecuado para su uso en la presente memoria.

Otros dispersantes poliméricos adecuados para su uso en la presente memoria son los copolímeros que contienen comonómeros de ácido acrílico y ácido maleico, tales como los polímeros AQUALIC ® ML9 (comercializados por Nippon Shokubai Co. LTD).

- 5 Otros dispersantes poliméricos adecuados para su uso en la presente memoria son los polímeros que contienen monómeros de carboxilato y sulfonato, tales como los polímeros ALCOSPERSE® (suministrados por Alco).

Sales de no fosfato solubles en agua

- 10 Las sales de no fosfato solubles en agua son, de forma típica, materiales que son moderadamente alcalinos o, en cualquier caso, no muy alcalinos, p. ej., no materiales como hidróxido sódico o metasilicato de sodio puros, aunque pequeñas cantidades de dichos productos muy alcalinos pueden estar simultáneamente presentes con otras sales. Las sales útiles en la presente memoria incluyen, por ejemplo, carbonato sódico, citrato sódico y mezclas de los mismos.
- 15 Las sales de bicarbonato no están incluidas en las composiciones de la presente memoria. Los expertos en la técnica de la aglomeración apreciarán que las modificaciones físicas de las sales, p. ej., para conseguir una mayor superficie específica o una forma de partícula más deseable, pueden ser útiles para mejorar las características de aglomeración.

- 20 La composición debería estar exenta de sales de bicarbonato. Las sales de aditivos reforzantes de la detergencia sin fosfato inorgánico útiles en la presente memoria son los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo carbonato. Especialmente preferido como aditivo reforzante de la detergencia de tipo carbonato es el carbonato sódico anhidro que, aunque actúa como un reforzante de precipitación, se puede utilizar sin restricciones; por ejemplo, cuando está presente en niveles de 10 % en peso a 80 % en peso de la composición para lavavajillas, preferiblemente de 10 % en peso a 60 % en peso de la composición para lavavajillas. En una realización, la relación en peso de las sales de carbonato con respecto al dispersante polimérico es de aproximadamente 20:1 a
- 25 aproximadamente 6:1. Las sales de sulfato solubles en agua pueden estar opcionalmente presentes de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de la composición para lavavajillas.

- 30 Otras sales no de fosfato solubles en agua adecuadas en la presente memoria son las sales de citrato, incluidas especialmente los citratos de sodio, tal como el citrato disódico dihidratado. Sin embargo, en una realización, la composición está prácticamente exenta de sales citrato. Como se utiliza en la presente memoria, "prácticamente exenta" significa que las sales de citrato deberán estar presentes a niveles menores del 1 % en peso de la composición, preferiblemente, de 0 % en peso a aproximadamente 0,9 % en peso de la composición.

- 35 Las presentes composiciones comprenderán, típicamente, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 99 % en peso, preferiblemente, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 90 % en peso, preferiblemente, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 75 % en peso de la composición de las sales de no fosfato solubles en agua.

Agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato

- 40 El aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato está presente del 0 % al 20 %, preferiblemente, de 0 % a aproximadamente 10 %, de 0 % a aproximadamente 6 %, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 18 %, de aproximadamente 3 % a aproximadamente 17 % en peso de la composición para lavavajillas. Cualquier aditivo reforzante de la detergencia es adecuado para su uso en la presente memoria. Por ejemplo, los aditivos
- 45 reforzantes de la detergencia adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: fosfato (tal como tripolifosfato de sodio (STPP), tripolifosfato de potasio (KTPP), tripolifosfato de sodio y potasio mixto (SKTP), pirofosfato de sodio o de potasio o pirofosfato mixto de sodio y potasio), secuestrantes de iones metálicos tales como aminopolifosfonatos, ácido etilendiamina trametilenfosfónico y ácido dietilentriaminapentametileno fosfónico.

- 50 Silicatos

- Las composiciones de la presente invención pueden contener hasta aproximadamente 20 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 4 % en peso a aproximadamente 14 % en peso de la composición para lavavajillas de SiO<sub>2</sub> como una mezcla de silicatos de sodio o potasio, preferiblemente silicatos de sodio. Estos sólidos de silicato de metal alcalino normalmente comprenden
- 55 de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 20 % en peso de la composición. Se pueden utilizar relaciones de silicatos de 1,0r a 3,6r, aunque se deberían limitar relaciones de silicatos menores. Se prefiere de 1,6r a 3,6r. Una mezcla de silicato adecuada se describe en la patente US-4.199.467.

- 60 De aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, con máxima preferencia de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 8 % en peso de la fórmula corresponde a sólidos de silicato a partir de un silicato hidratado que tiene una relación en peso de SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O (M=Na o K) de aproximadamente 2 a aproximadamente 3,2, preferiblemente, 2,4. Este silicato hidratado en los niveles indicados proporciona SiO<sub>2</sub> y puede proporcionar un equilibrio deseable entre las características de aglomeración y la capacidad de formar aglomerados fluidos no aglutinantes, a la vez que se evita la
- 65 formación de cantidad excesiva de materiales insolubles en agua en determinadas preparaciones.

Por lo general, son deseables niveles de humedad más bajos, p. ej. esto ayuda a consumir niveles elevados de silicatos sólidos húmedos. También es deseable utilizar como máximo una relación doble (2,0r) en la medida de lo posible para el resto del silicato, que también puede ser una mezcla de 2,0r y 3,0r a 3,6r de silicato, para un mejor rendimiento global en lo que respecta a la formación de manchas y películas (S/F) sobre las superficies metálicas, como se describe en la patente US-4.199.468.

#### Ingredientes adyuvantes

Puede utilizarse cualquier ingrediente adyuvante adecuado en cualquier cantidad o forma adecuada. Por ejemplo, puede utilizarse una sustancia activa detergente y/o una sustancia activa coadyuvante del aclarado, y/o aditivo junto con el inhibidor de la corrosión. Los ingredientes adyuvantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, agentes limpiadores, tensioactivo diferente a los tensioactivos no iónicos anteriormente descritos, por ejemplo, aniónico, catiónico, anfótero, de ion híbrido, y mezclas de los mismos, mezcla de agente quelante/secuestrante, sistema blanqueador (p. ej., agente blanqueante clorado, blanqueador liberador de oxígeno, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, y mezclas de los mismos), enzima (p. ej., una proteasa, lipasa, amilasa, y mezclas de las mismas), fuente de alcalinidad, agente suavizante del agua, modificador de la solubilidad secundario, espesante, ácido, polímero para la liberación de la suciedad, polímero dispersante, espesantes, hidrótopo, aglutinante, medio vehiculante, sustancia activa antibacteriana, carga detergente, abrasivo, supresor de las jabonaduras, desespumante, inhibidor de redeposición, agente o sistema umbral, agente mejorador de la estética (es decir, tinte, colorantes, perfume, etc.), aceite, disolvente, y mezclas de los mismos.

#### Tensioactivos

Los métodos descritos en la presente memoria pueden utilizar una composición que comprende uno o más tensioactivos adecuados, opcionalmente en un sistema tensioactivo, en cualquier cantidad o forma adecuada. Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos anfólicicos, tensioactivos de ion híbrido y mezclas de los mismos. Por ejemplo, un sistema tensioactivo mixto puede comprender uno o más tipos diferentes de los tensioactivos descritos anteriormente.

En una realización, la composición está prácticamente exenta de tensioactivos. En la presente memoria “prácticamente exento” significa que los tensioactivos aniónicos deberían estar presentes a niveles menores de 0,5 % en peso en peso de la composición. Preferiblemente, de 0 % en peso a aproximadamente 0,4 % en peso de la composición.

Los tensioactivos no iónicos adecuados también incluyen, aunque no de forma limitativa, low-foaming nonionic (no iónicos poco espumantes - LFNI). Un tensioactivo LFNI se utiliza, de forma más típica, en una composición para lavavajillas debido a su acción mejorada de descolgamiento de agua (especialmente del material de vidrio) que confiere a la composición para lavavajillas. También pueden abarcar materiales poliméricos de tipo fosfato o no fosfato que no son de tipo silicona, conocidos por desespumar la suciedad de los alimentos presente en los lavavajillas. El tensioactivo LFNI puede tener un punto de enturbiamiento relativamente bajo y un hydrophilic-lipophilic balance (balance hidrófilo-lipófilo - HLB) alto. Los puntos de enturbiamiento de soluciones al 1 % en agua están de forma típica por debajo de aproximadamente 32 °C y de forma alternativa menos, p. ej., 0 °C, para el control óptimo de las jabonaduras a través de un intervalo completo de temperaturas del agua. Si se desea, puede utilizarse un tensioactivo LFNI biodegradable que tiene las propiedades anteriores.

Un tensioactivo LFNI puede incluir, aunque no de forma limitativa: tensioactivos alcoxilados, especialmente etoxilados derivados de alcoholes primarios y mezclas de los mismos con tensioactivos más sofisticados, tales como los polímeros de bloque inversos polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno. Compuestos poliméricos de bloque de polioxietileno-polioxipropileno adecuados que cumplen los requerimientos pueden incluir aquellos basados en etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y etilendiamina y mezclas de los mismos. Los compuestos poliméricos preparados a partir de una etoxilación y propoxilación secuencial de compuestos iniciadores con un único átomo de hidrógeno reactivo, tales como alcoholes C<sub>12-18</sub> alifáticos, generalmente no proporcionan un control satisfactorio de la espuma de jabón en composiciones para lavavajillas. Sin embargo, algunos de los compuestos tensioactivos de polímero de bloque denominados PLURONIC® y TETRONIC® de BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, son adecuados en las composiciones para lavavajillas.

El tensioactivo LFNI puede opcionalmente contener óxido de propileno en una cantidad de hasta aproximadamente 15 % en peso. Otros tensioactivos LFNI pueden prepararse utilizando los procesos descritos en la patente US-4.223.163. El tensioactivo LFNI se puede también derivar de un alcohol graso de cadena lineal que contiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 20 átomos de carbono (alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>), de forma alternativa un alcohol C<sub>18</sub>, condensado con un promedio de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 moles, o de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 moles y, de forma alternativa, de aproximadamente 7 a aproximadamente 9 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. El tensioactivo no iónico etoxilado así obtenido puede presentar una distribución de etoxilato estrecha respecto al promedio.

En ciertas realizaciones, un tensioactivo LFNI que tiene un punto de enturbiamiento inferior a 30 °C, puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 10 %, o de aproximadamente el

0,5 % a aproximadamente el 8 % en peso, y de forma alternativa, de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 5 % en peso de la composición.

5 Los tensioactivos aniónicos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen aunque no de forma limitativa: alquilsulfatos, alquiléter sulfatos, alquilbenceno sulfonatos, alquilgliceril sulfonatos, alquilsulfonatos y alquenilsulfonatos, alquiletoxi carboxilatos, N-acilsarcosinatos, N-aciltauratos y alquilsuccinatos y sulfosuccinatos, en donde el resto alquilo, alqueniilo o acilo es C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, o C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado. Los tensioactivos catiónicos adecuados incluyen aunque no de forma limitativa: ésteres de cloro y tensioactivos de tipo mono N-alquil o alquenil C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> amonio, en los que las posiciones N restantes están sustituidas con grupos metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: tensioactivos con puntos de enturbiamiento alto y bajo, y mezclas de los mismos. Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: óxidos de alquilamina C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> (por ejemplo, óxido de laurildimetilamina y óxido de hexadecildimetilamina), y tensioactivos de tipo alquilanfocarboxílico, tales como MIRANOL® C2M. Los tensioactivos de ion híbrido adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: betainas y sultainas; y mezclas de los mismos. Los tensioactivos adecuados para usar se describen, por ejemplo, en las patentes US-3.929.678; US-4.223.163; US-4.228.042; US-4.239.660; US-4.259.217; US-4.260.529; y US-6.326.341; EP 0414 549, EP 0.200.263, WO 93/08876 y WO 93/08874.

Agente quelante

20 Las composiciones detergentes de la presente memoria pueden contener uno o más agentes quelantes. Dichos agentes quelantes se pueden seleccionar del grupo que consiste en aminocarboxilatos, amino fosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y mezclas en los mismos, como se definen a continuación.

25 Los aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes incluyen los etilen-diamino-tetracetatos, N-hidroxietil-etilen-diamino-triacetatos, nitrilo-triacetatos, etilen-diamino-tetra-propionatos, trietilen-tetramino-hexacetatos, dietilen-triamino-pentacetatos, y etanol-diglicinas, metal alcalino, amonio y sales de amonio sustituido en los mismos y mezclas en los mismos.

30 Los aminofosfonatos son también adecuados para utilizarlos como agentes quelantes en las composiciones de la invención cuando en las composiciones detergentes se permiten al menos concentraciones bajas de fósforo total, e incluyen etilendiaminatetraquis (metileno fosfonatos) tales como DEQUEST®. Preferiblemente, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alqueniilo de más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

35 Agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos son también útiles en las composiciones de la presente invención. Véase la patente US-3.812.044, otorgada el 21 de mayo de 1974 a Connor y col. Los compuestos preferidos de este tipo en forma ácida son los dihidroxisulfobencenos como el 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

40 Un quelante biodegradable preferido de uso en la presente memoria es el disuccinato de etilendiamina ("EDDS"), especialmente el isómero [S,S], según se describe en la patente US-4.704.233 del 3 de noviembre de 1987, de Hartman y Perkins.

Las composiciones de la presente memoria contienen sales hidrosolubles de ácido metil glicin di-acético (MGDA) (o la forma ácida) como un quelante en forma no revestida o revestida.

45 A. Materiales que contienen cinc

50 En una realización, los particulate zinc-containing materials (materiales particulados que contienen cinc - PZCM) y los materiales estratificados que contienen cinc - ZCLM), para tratar superficies de cristalería pueden agregarse como ingredientes adyuvantes. Los particulate zinc-containing materials (materiales particulados que contienen cinc- PZCM) permanecen en su mayor parte insolubles dentro de las composiciones formuladas. Ejemplos de PZCMs útiles en ciertas realizaciones no limitativas pueden incluir los siguientes: materiales inorgánicos tales como aluminato de cinc, carbonato de cinc, óxido de cinc y materiales que contienen óxido de cinc (es decir, calamina), fosfatos de cinc (es decir, ortofosfato y pirofosfato), seleniuro de cinc, sulfuro de cinc, silicatos de cinc (es decir, ortosilicatos y metasilicatos de cinc), silicofluoruro de cinc, borato de cinc, hidróxido e hidroxisulfato de cinc, y ZCLM. Las PZCM como agentes de protección contra la corrosión del vidrio requieren que el ion Zn<sup>2+</sup> esté químicamente disponible sin ser soluble.

60 Muchos ZCLM existen de forma natural como minerales. Ejemplos comunes incluyen hidrocincita (hidroxicarbonato de cinc), carbonato de cinc básico, aurichalcita (hidroxicarbonato de cinc y cobre), rosasita (hidroxicarbonato de cobre y cinc) y muchos minerales relacionados que contienen cinc. Los ZCLM naturales también pueden existir cuando los tipos de capa aniónica tales como los minerales arcillosos (p. ej., filosilicatos) contienen iones de intercapa de cinc con intercambio iónico. Otros ZCLM adecuados incluyen los siguientes: hidroxiacetato de cinc, hidroxiclорuro de cinc, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, sales dobles hidroxiladas, y mezclas de los mismos. Los ZCLM naturales también pueden ser obtenidos por síntesis o ser formados in situ en una composición o durante un proceso de producción.

65

Las fuentes de carbonato de cinc comerciales incluyen carbonato básico de cinc (Cater Chemicals: Bensenville, IL, EE. UU.), carbonato de cinc (Shepherd Chemicals: Norwood, OH, EE. UU.), carbonato de cinc (CPS Union Corp.: Nueva York, NY, EE. UU.), carbonato de cinc (Elementis Pigments: Durham, RU), y carbonato de cinc AC (Bruggemann Chemical: Newtown Square, PA, EE. UU.).

Puede utilizarse cualquier PZCM o más especialmente cualquier ZCLM adecuado en cualquier cantidad adecuada. Cantidades adecuadas de un PZCM incluyen, aunque no de forma limitativa: un intervalo: de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 20 %, o de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 10 %, o de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 7 % y, de forma alternativa, de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 %, en peso de la composición.

#### Supresor de las jabonaduras

Puede utilizarse cualquier supresor de las jabonaduras adecuado en cualquier cantidad o forma adecuada. Los supresores de las jabonaduras adecuados para usar pueden ser poco espumantes e incluyen tensioactivos no iónicos de bajo punto de enturbiamiento (como se ha descrito anteriormente) y mezclas de tensioactivos más espumantes con tensioactivos no iónicos de bajo punto de enturbiamiento que actúan como supresores de las jabonaduras en la misma (véanse los documentos WO 93/08876; EP 0 705 324, y las patentes US-6.593.287, US-6.326.341 y US-5.576.281).

Los supresores de las jabonaduras adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en antiespumantes basados en silicio, en particular agentes antiespumantes de tipo polidimetilsiloxano con relleno inorgánico convencionales, especialmente agentes antiespumantes de tipo polidimetilsiloxano con relleno de sílice que se describen en las patentes US-4.639.489 y US-3.455.839. Estos y otros supresores de las jabonaduras adecuados están comercialmente disponibles con los nombres de SILCOLAPSE® 431 y SILICONE EP® 6508 de ICI United States Inc., Wilmington, Delaware, EE. UU.; RHODOSIL® 454 de Rhone-Poulenc Chemical Co., Monmouth Junction, Nueva Jersey, EE. UU.; y SILKONOL AK® 100, comercializado por Wacker-Chemie G.M.B.H., Múnich, República Federal de Alemania.

En ciertas realizaciones puede haber uno o más supresores de las jabonaduras en una cantidad de aproximadamente 0 % a aproximadamente 30 % en peso o de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 30 % en peso o de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 10 % y, de forma alternativa, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 5 %, en peso de la composición para lavavajillas.

#### Enzima

Se puede utilizar cualquier enzima y/o sistema estabilizador de enzimas adecuado en cualquier cantidad o forma adecuada. Las enzimas adecuadas para usar incluyen, aunque no de forma limitativa: proteasas, amilasas, lipasas, celulasas, peroxidases y mezclas de las mismas. Hay amilasa y/o proteasas comerciales que tienen una compatibilidad mejorada frente al blanqueador. En la práctica, la composición detergente para lavavajillas puede comprender una cantidad de hasta aproximadamente 5 mg, de forma más típica de aproximadamente 0,01 mg a aproximadamente 3 mg en peso, de enzima activa por gramo de composición. Las enzimas proteasa suelen estar presentes en dichas preparaciones comerciales en niveles suficientes para proporcionar de 0,005 a 0,1 unidades Anson (UA) de actividad por gramo de composición o 0,01 %-1 % en peso de la preparación enzimática comercial.

En algunas realizaciones, las composiciones que contienen enzimas pueden comprender de aproximadamente 0,0001 % a aproximadamente 10 %; de aproximadamente 0,005 % a aproximadamente 8 %; de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 6 %, en peso de la composición de un sistema estabilizador de enzimas. El sistema estabilizador de enzimas puede ser cualquier sistema estabilizante que sea compatible con la enzima detergente. Dichos sistemas estabilizadores adecuados pueden incluir, aunque no de forma limitativa: ion calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácido carboxílico de cadena corta, ácido borónico, y mezclas de los mismos.

#### Sistema blanqueador

Un sistema blanqueador está presente en una cantidad de 1 % a 15 % en peso y, alternativamente, de aproximadamente 2 % a aproximadamente 6 % en peso de la composición.

Los agentes blanqueadores adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: cloro inorgánico (tal como fosfato trisódico clorado), blanqueadores clorados orgánicos (tales como cloroisocianuratos, diclorocianuratos solubles en agua, dicloroisocianurato de sodio o potasio dihidratado, hipoclorito de sodio y otros hipocloritos de metal alcalino); sales inorgánicas de perhidrato (tales como perborato sódico monohidratado y tetrahidratado y percarbonato sódico, que se pueden recubrir opcionalmente para proporcionar una velocidad de liberación controlada según se describe en el documento GB 1466799 sobre recubrimientos de sulfato/carbonato), peroxiácidos orgánicos preformados, y mezclas de los mismos.

Los compuestos blanqueadores peroxigenados pueden ser cualquier fuente de peróxido que comprenda perborato sódico monohidratado, perborato sódico tetrahidratado, pirofosfato sódico peroxihidratado, urea peroxihidratada, percarbonato sódico, peróxido sódico, y mezclas de los mismos. En otras realizaciones no

limitativas, los compuestos blanqueadores peroxigenados pueden comprender perborato sódico monohidratado, perborato sódico tetrahidrato, percarbonato sódico, y mezclas de los mismos.

5 El sistema blanqueador comprende también catalizadores del blanqueador que contienen metal de transición, activadores del blanqueador y mezclas de los mismos. Los catalizadores del blanqueador adecuados para usar incluyen, aunque no de forma limitativa: el triazacilononano de manganeso y complejos relacionados (véanse las patentes US-4.246.612 y US-5.227.084); bispíridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (véase la patente US-5.114.611); y pentaminacetato de cobalto (III) y complejos relacionados (véase la patente US-4.810.410) en niveles de 0 % a aproximadamente 10,0 %, en peso; y de forma alternativa, de aproximadamente 0,0001 % a aproximadamente 1,0 % en peso de la composición.

15 Los activadores del blanqueador típicos adecuados para su uso incluyen, aunque no de forma limitativa: precursores de blanqueador peroxiácido, precursores de ácido perbenzoico y ácido perbenzoico sustituido; precursores de peroxiácido catiónico; precursores de ácido peracético como TAED, acetoxibenceno sulfonato de sodio y pentaacetilglucosa; precursores de ácido peronanoico como 3,5,5-trimetilhexanoiloxibenceno sulfonato de sodio (iso-NOBS) y nonanoiloxibenceno sulfonato de sodio (NOBS); precursores de peroxiácido de alquilo con sustitución amida (documento EP 0 170 386); y precursores de benzoxazina peroxiácido (documentos EP 0 332 294 y EP 0 482 807) a niveles de 0 % a aproximadamente 10,0 %, en peso; o de 0 % a aproximadamente 6 %, en peso o de 0,1 % a 1,0 % en peso de la composición.

20 Las composiciones detergentes de la presente invención no están limitadas en lo que respecta a su forma de preparación. Las composiciones granuladas pueden prepararse de cualquier forma que dé como resultado la formación de una forma de producto granulada, preferiblemente mediante aglomeración. El proceso descrito en la patente US-2.895.916, y variaciones del mismo, son especialmente adecuados. También es especialmente adecuado el proceso descrito en las patentes US-5.614.485, US-4.427.417, US-5.914.307, US-6.017.873 y US-4.169.806.

Método de uso

30 La composición descrita en la presente memoria se puede utilizar para la limpieza de vajillas manchadas mediante la puesta en contacto de la composición con la superficie de la vajilla y a continuación aclarar la superficie de dicha vajilla con agua. Opcionalmente, se deja secar la vajilla bien por calor o al aire. Preferiblemente, la vajilla se coloca en una unidad lavavajillas. La composición para lavavajillas adecuado en la presente memoria se puede dispensar desde cualquier dispositivo adecuado, incluidos, aunque no de forma limitativa: cestas o vasos de dispensado, frascos (frascos asistidos por bomba, frascos flexibles, etc.), bombas mecánicas, frascos multicompartmentales, cápsulas, cápsulas multicompartmentales, dispensadores de pasta, y bolsitas solubles en agua de compartimento único y multicompartmentales, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se pueden usar una pastilla multifase, una bolsita soluble en agua o dispersable en agua, y combinaciones de las mismas, para suministrar la composición a la superficie de la vajilla deseada.

40 Ejemplos

Los siguientes ejemplos de composiciones para lavavajillas están fuera del ámbito de las reivindicaciones y se proporcionan únicamente con fines ilustrativos.

45 Formulaciones

Tabla I

	A % en peso	B % en peso	C % en peso	D % en peso	E % en peso
Polímero dispersante <sup>1</sup>	0,5	5	6	5	5
carbonato	35	40	40	35-40	35-40
tripolifosfato de sodio	0	6	10	0-10	0-10
sólidos de silicato 2,0r	6	6	6	6	6
Blanqueador y activadores del blanqueador	4	4	4	4	4
enzimas	0,3-0,6	0,3-0,6	0,3-0,6	0,3-0,6	0,3-0,6
citrato disódico dihidrato	0	0	0	2-20	0
Tensioactivo no iónico <sup>2</sup>	0	0	0	0	0,8-5
Agua, sulfato, perfume, tintes y otros adyuvantes	Resto hasta 100 %	Resto hasta 100 %	Resto hasta 100 %	Resto hasta 100 %	Resto hasta 100 %

<sup>1</sup> Como ACUSOL® 445N comercializado por Rohm & Haas o ALCOSPERSE® de Alco.



<sup>2</sup> Como SLF-18 POLY TERGENT de Olin Corporation.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende:
- 5 (a) de 0,1 % a 20 % en peso de la composición de un dispersante polimérico seleccionado del grupo que consiste en poliacrilato, copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, copolímeros de acrilato y maleato, ácido metacrílico y copolímeros de anhídrido maleico; polímeros que contienen monómeros de carboxilato y sulfonato, y mezclas de los mismos;
- 10 (b) de 5 % a 80 % en peso de la composición de sales de carbonato;
- (c) de 0 % a 20 % en peso de la composición de un aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato;
- (d) de 1 % a 15 % en peso de la composición de un sistema blanqueador que comprende un catalizador de blanqueo que contiene metal de transición;
- 15 (e) sales de ácido metilglicinadiacético solubles en agua o forma ácida;
- y  
en donde la composición es un detergente para lavavajillas granulado que tiene una densidad mayor de  $0,9 \text{ g/cm}^3$  y está exento de bicarbonato.
- 20 2. La composición de la reivindicación 1 en donde el dispersante polimérico es un poliacrilato con un peso molecular promedio en peso de 3.000 a 100.000.
3. La composición de la Reivindicación 1 que además comprende hasta 20 % en peso de la composición de un silicato.
- 25 4. La composición de la reivindicación 1 en donde el catalizador del blanqueador que contiene metal de transición es una pentamina de acetato de cobalto (III) y complejos relacionados.
5. Un método de limpieza que comprende las etapas de:
- 30 (a) poner en contacto la composición de la reivindicación 1 con platos;
- (b) enjuagar los platos con agua.