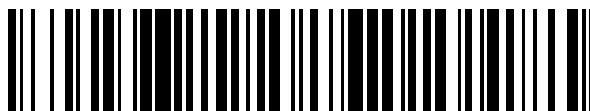


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 079**

51 Int. Cl.:

C11D 1/12 (2006.01)
A47L 15/00 (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01)
C11D 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2012** **PCT/IB2012/052523**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2012** **WO12160498**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2012** **E 12788897 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** **EP 2766462**

54 Título: **Formulaciones ácidas para uso en un sistema de lavado de utensilios**

30 Prioridad:

20.05.2011 US 201161519315 P
13.12.2011 US 201161569885 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
02.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MONSRUD, LEE J.;
RISCHMILLER, MICHAEL S.;
OSTERBERG, DANIEL y
MANSERGH, JOHN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 752 079 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

Formulaciones ácidas para uso en un sistema de lavado de utensilios

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para limpiar artículos en una máquina lavavajillas que comprende sistemas alternos de ácido/álcali. El método se utiliza en máquinas lavavajillas comerciales y/o domésticas.

Antecedentes de la invención

10 En los últimos años ha habido una tendencia cada vez mayor hacia composiciones detergentes más seguras y sostenibles. Esto ha llevado al desarrollo de agentes formadores de complejos alternativos, coadyuvantes, agentes umbral, inhibidores de la corrosión y similares, que se usan en lugar de compuestos que contienen predominantemente fósforo. Los fosfatos pueden unir iones de calcio y magnesio, proporcionar alcalinidad, actuar como agentes umbral y proteger a los metales sensibles a un entorno alcalino tales como el aluminio y las aleaciones que contienen aluminio.

15 Los detergentes alcalinos, particularmente aquellos destinados a uso institucional y comercial, contienen generalmente fosfatos, ácido nitrilotriacético (NTA) o ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente secuestrante para secuestrar los iones metálicos asociados con el agua dura tales como calcio, magnesio y hierro y también para eliminar residuos. En particular, NTA, EDTA o polifosfatos tales como el tripolifosfato de sodio y sus sales se usan en detergentes debido a su capacidad para solubilizar sales y/o residuos inorgánicos preexistentes. Cuando las sales de calcio y magnesio precipitan, los cristales pueden adherirse a la superficie que se está limpiando y causar efectos indeseables. Por ejemplo, la precipitación del carbonato de calcio en la superficie de los utensilios puede afectar negativamente el aspecto estético de los utensilios, lo que da un aspecto sucio. La capacidad del NTA, EDTA y polifosfatos para eliminar iones metálicos facilita la detergencia de la disolución al evitar la precipitación de la dureza, 20 ayudar a eliminar los residuos y/o prevenir la redeposición de residuos durante el proceso de lavado.

25 Si bien son efectivos, los fosfatos y el NTA están sujetos a las regulaciones gubernamentales debido a preocupaciones ambientales y sanitarias. Aunque el EDTA no está regulado actualmente, se cree que las regulaciones gubernamentales pueden implementarse debido a la persistencia ambiental. Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de una composición de limpieza alternativa, y preferiblemente respetuosa con el medio ambiente, que pueda reducir el contenido de compuestos que contienen fósforo tales como fosfatos, fosfonatos, fosfitos y polímeros de fosfinato acrílico, así como aminocarboxilatos persistentes tales como NTA y EDTA.

30 Además, las composiciones detergentes respetuosas con el medio ambiente todavía tienen que ser efectivas y capaces de eliminar los residuos difíciles, especialmente los que se encuentran en entornos institucionales tales como los restaurantes. En particular, las composiciones detergentes tienen que eliminar los residuos proteínicos, los residuos almidonados o azucarados, los residuos grasos, y similares, donde el residuo puede estar quemado u horneado o degradado térmicamente de otra manera.

35 El documento US2004/0194810 A1 describe un método de lavado de utensilios para la eliminación de almidón. El método incluye aplicar una composición alcalina a un plato, después aplicar una composición ácida a un plato y después aplicar una segunda composición alcalina al plato.

El documento DE 101 27 919 A1 describe un método de lavado de utensilios para la eliminación de almidón que implica una etapa de limpieza alcalina y ácida, así como una o más etapas de lavado alcalinas y/o ácidas adicionales.

Existe la necesidad de composiciones de limpieza alternativas y efectivas.

40 Por consiguiente, es un objetivo de la invención reivindicada desarrollar composiciones ácidas libres de fósforo para su uso en un sistema alcalino/ácido alternativo para el lavado de utensilios.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar productos ácidos libres de fósforo que superen el rendimiento del ácido fosfórico, que incluye, por ejemplo, sulfato de urea y ácido cítrico.

45 Un objeto adicional de la invención es proporcionar métodos mejorados para su uso en un sistema de álcali/ácido alternativo de lavado de utensilios, que incluye, por ejemplo, proporcionar excelentes resultados de limpieza y enjuague mediante el uso de un solo producto para la etapa de tratamiento de choque ácido y la etapa de enjuague final (abrillantador).

Un objeto adicional de la invención es ácido residual mejorado en una aplicación de enjuague de un sistema alternativo de lavado de utensilios con álcali/ácido.

Breve resumen de la invención

50 Sorprendentemente, se ha descubierto que ácidos seleccionados mejoran el rendimiento de limpieza y el control de la incrustación de los detergentes para el lavado de utensilios. Estas mejoras inesperadas en el rendimiento de limpieza y el control de incrustaciones son particularmente útiles en sistemas sin fósforo. Tradicionalmente, se pensaba

que el pH de la composición ácida era importante. La presente descripción muestra que a un pH constante, hay una gran diferencia en la limpieza basada en el tipo de ácido usado en la composición de limpieza.

La presente invención se refiere a un método de limpieza de utensilios en una máquina lavavajillas que comprende:

5 aplicar una composición alcalina a artículos que necesitan limpieza; y aplicar a los artículos una composición ácida antes o después de la aplicación de la composición alcalina, en donde dicha composición ácida comprende sulfato de urea y proporciona una eficacia de limpieza superior y una reducción de la incrustación en comparación con los artículos tratados con una composición de ácido fosfórico; y un agente quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, MGDA, GLDA, ácido glutámico y mezclas de los mismos. En ciertos aspectos, los métodos de limpieza de artículos en una máquina lavavajillas usan un ácido sin fosfato, preferiblemente sulfato de urea en un detergente libre de fosfato que comprende un ácido mencionado anteriormente y un tensioactivo.

En algunos aspectos, el método de limpieza de artículos en una máquina lavavajillas usa las etapas de suministrar una composición detergente ácida, insertar la composición en un dispensador en una máquina lavavajillas, formar una disolución de lavado con la composición y el agua, poner en contacto el residuo en un artículo la máquina lavavajillas con la disolución de lavado, eliminar el residuo y enjuagar el artículo.

15 En algunos aspectos, el método de limpieza de artículos en una máquina lavavajillas usa una composición ácida donde la composición ácida se dispensa a través de un brazo de enjuague, seguido de una etapa de abrillantador, donde el abrillantador también se dispensa a través del brazo de enjuague. En este método, parte del ácido de la composición ácida permanece en el brazo de enjuague y se dispensa simultáneamente con el abrillantador de una manera tal que disminuye el pH del abrillantador.

20 En algunos aspectos, el método de limpieza de artículos en una máquina lavavajillas usa una composición ácida única para múltiples etapas, tal como una composición detergente ácida y una composición abrillantadora ácida.

En algunos aspectos, el método de limpieza de artículos en una máquina lavavajillas incluye ciclar un detergente alcalino con el detergente ácido. En algunos aspectos, el método incluye una primera etapa alcalina en donde una composición alcalina se pone en contacto con un artículo durante una etapa alcalina del proceso de limpieza. La composición alcalina incluye uno o más vehículos alcalinos. En una realización, la composición de limpieza ácida descrita se usa en un proceso de tres o más etapas que incluye al menos una primera etapa alcalina, una primera etapa ácida y una segunda etapa alcalina. El método puede incluir etapas alcalinas y ácidas adicionales. El método también puede incluir pausas entre las etapas, así como enjuagues. Un método particularmente preferido incluye aplicar una composición alcalina, después una composición ácida y después una segunda composición alcalina al artículo que se va a limpiar. Otro método incluye aplicar una composición ácida y después una composición alcalina al artículo que se va a limpiar. El método puede incluir un enjuague final al final con un abrillantador. Y puede ser beneficioso incluir pausas después de que se aplican las composiciones para permitir que las composiciones actúen sobre los residuos de los alimentos. Esto es especialmente cierto con la composición ácida, que se beneficia de un tiempo de permanencia de 5 a 15 segundos en el artículo. El método puede llevarse a cabo usando una variedad de composiciones alcalinas y ácidas. Finalmente, el método puede llevarse a cabo en una variedad de máquinas lavavajillas, incluidas máquinas lavavajillas de consumo e institucionales.

Estas y otras realizaciones serán evidentes para los expertos en la técnica y para otros a la vista de la siguiente descripción detallada de algunas realizaciones. Sin embargo, debe entenderse que este resumen, y la descripción detallada, ilustran solo algunos ejemplos de varias realizaciones, y no pretenden limitar la invención reivindicada.

40 Descripción detallada de la invención

Las realizaciones de esta invención no están limitadas a composiciones ácidas particulares de lavado de utensilios y a métodos para usar las mismas, que pueden variar y son entendidas por los expertos en la técnica. Además, debe entenderse que toda la terminología usada en la presente memoria tiene el propósito de describir solo realizaciones particulares, y no pretende ser limitativo de ninguna manera o alcance. Por ejemplo, tal y como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", y "el", "la" pueden incluir referentes plurales a menos que el contenido indique claramente otra cosa. Por ejemplo, todas las unidades, prefijos y símbolos se pueden indicar en su forma aceptada por el SI. Los rangos numéricos recitados en la memoria descriptiva incluyen los números que definen el rango e incluyen cada número entero dentro del rango definido.

50 Para que la presente invención pueda entenderse más fácilmente, en primer lugar, se definen ciertos términos. A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto en la técnica a la que pertenecen las realizaciones de la invención. Muchos métodos y materiales similares, modificados o equivalentes a los descritos en la presente memoria pueden usarse en la práctica de las realizaciones de la presente invención sin experimentación excesiva, los materiales y métodos preferidos se describen en la presente memoria. Al describir y reivindicar las realizaciones de la presente invención, se usará la siguiente terminología según las definiciones que se exponen a continuación.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "aproximadamente" se refiere a la variación en la cantidad numérica que se puede encontrar, por ejemplo, por los procedimientos típicos de medición y manipulación de líquidos

usados para hacer concentrados o disoluciones de uso en el mundo real; por error inadvertido en estos procedimientos; por diferencias en la fabricación, fuente o pureza de los ingredientes usados para hacer las composiciones o llevar a cabo los métodos; y similares. El término "aproximadamente" también abarca cantidades que difieren debido a diferentes condiciones de equilibrio para una composición que se produce a partir de una mezcla inicial particular.

5 Estén o no modificadas por el término "aproximadamente", las reivindicaciones incluyen equivalentes de las cantidades.

Los términos "sustancias activas" o "porcentaje de sustancias activas" o "porcentaje en peso de sustancias activas" o "concentración de sustancias activas" se usan indistintamente en la presente memoria, y se refieren a la concentración de los ingredientes involucrados en la limpieza expresada como un porcentaje menos los ingredientes inertes tales como agua o sales.

10

Tal y como se usa en la presente memoria, "limpieza" significa realizar o ayudar en la eliminación de residuos, blanquear, desincrustar, desteñir, reducir la población microbiana, enjuagar, o una combinación de los mismos.

Tal y como se usa en la presente memoria, los términos "sin fosfato" o "sin fósforo" se refieren a una composición, mezcla o ingredientes que no contienen fosfatos o a los que no se han añadido los mismos. En el caso e el que otros compuestos que contienen fosfato estén presentes por la contaminación de una composición, mezcla o ingredientes, la cantidad de los mismos será inferior al 0,5 % en peso. En una realización preferida, la cantidad de los mismos es inferior al 0,1 % en peso, y en la realización más preferida, la cantidad es inferior al 0,01 % en peso.

15

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "sustancialmente libre" se refiere a composiciones que carecen completamente del componente o que tienen una cantidad tan pequeña del componente que el componente no afecta el rendimiento de la composición. El componente puede estar presente como una impureza o como un contaminante y debe ser inferior al 0,5 % en peso. En otra realización, la cantidad del componente es inferior al 0,1 % en peso, y en otra realización más, la cantidad de componente es inferior al 0,01 % en peso.

20

El término "rendimiento de limpieza sustancialmente similar" se refiere generalmente al logro por parte de un producto de limpieza sustituto o un sistema de limpieza sustituto de generalmente el mismo grado (o al menos no un grado significativamente menor) de limpieza o con generalmente el mismo esfuerzo (o al menos no un esfuerzo significativamente menor), o ambos.

25

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "utensilio" incluye ítems tales como, por ejemplo, utensilios para comer y cocinar. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "lavado de utensilios" se refiere al lavado, limpieza y/o aclarado de utensilios.

El término "porcentaje en peso", "% p", "porcentaje en peso", "% en peso" y variaciones de las mismas, tal y como se usan en la presente memoria, se refieren a la concentración de una sustancia como el peso de esa sustancia dividido entre el peso total de la composición y multiplicado por 100. Se entiende que, tal y como se usa aquí, "porcentaje", "%" y similares se pretende que sean sinónimos de "porcentaje en peso", "% en peso", etc.

30

Los métodos, sistemas y composiciones de la presente invención pueden comprender, consistir esencialmente en, o consistir en el componente e ingredientes de la presente invención, así como otros ingredientes descritos en la presente memoria. Tal y como se usa en la presente memoria, "que consiste esencialmente en" significa que los métodos, sistemas y composiciones pueden incluir etapas, componentes, ingredientes adicionales, pero solo si las etapas, componentes o ingredientes adicionales no alteran materialmente las características básicas y novedosas de los métodos, sistemas y composiciones reivindicados.

35

También debe tenerse en cuenta que, tal y como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, el término "configurado" describe un sistema, aparato u otra estructura que se construye o configura para realizar una tarea particular o adoptar una configuración particular. El término "configurado" se puede usar indistintamente con otras expresiones similares tales como organizado y configurado, construido y organizado, adaptado y configurado, adaptado, construido, fabricado y organizado, y similares.

40

45 *Composiciones Ácidas*

La invención se refiere generalmente a métodos y composiciones para limpiar artículos en una máquina lavavajillas que usan composiciones ácidas, concretamente detergentes. En algunas realizaciones, la composición ácida incluye uno o más ácidos. Los ácidos preferidos incluyen sulfato de urea. En algunas realizaciones, la composición ácida está libre de fósforo o libre de fosfato. En algunas realizaciones, la composición ácida puede consistir o consistir esencialmente en solo el ácido o el ácido y el agua. Una composición de concentrado ejemplar se muestra en la Tabla 1.

50

Tabla 1

Ácido	20-100 % en peso	40-90 % en peso	55-85 % en peso
Agente de Solidificación	según sea necesario	según sea necesario	según sea necesario
Agua	equilibrar	equilibrar	equilibrar

En algunas realizaciones, la composición ácida incluye los ácidos seleccionados y un tensioactivo. En algunas realizaciones, la composición ácida puede consistir o consistir esencialmente en solo el ácido y el tensioactivo o el ácido, el tensioactivo y agua. Una composición de concentrado ejemplar con un tensioactivo se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Ácido	20-99 % en peso	40-90 % en peso	55-85 % en peso
Tensioactivo	1-80 % en peso	2-60 % en peso	4-40 % en peso
Agente de Solidificación	según sea necesario	según sea necesario	según sea necesario
Agua	equilibrar	equilibrar	equilibrar

En algunas realizaciones, la composición ácida incluye los ácidos seleccionados y un agente quelante. Los agentes quelantes incluyen ácido cítrico, GLDA, MGDA y ácido glutámico. En algunas realizaciones, la composición ácida puede consistir o consistir esencialmente en solo el ácido y el agente quelante o el ácido, el agente quelante y agua. Una composición de concentrado ejemplar con un agente quelante se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

Ácido	20-99 % en peso	40-90 % en peso	55-85 % en peso
Agente Quelante	1-50 % en peso	4-30 % en peso	10-20 % en peso
Agente de Solidificación	según sea necesario	según sea necesario	según sea necesario
Agua	equilibrar	equilibrar	equilibrar

La composición puede incluir opcionalmente ingredientes funcionales adicionales que aumentan la efectividad de la composición como detergente o proporcionan otros aspectos y características funcionales a la composición. Las composiciones de concentrado ejemplares con ingredientes funcionales adicionales se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Ácido	20-99 % en peso	40-90 % en peso	55-85 % en peso
Tensioactivo	0-80 % en peso	2-60 % en peso	4-40 % en peso
Agente Quelante	0-50 % en peso	4-30 % en peso	10-20 % en peso
Sanitizante	0-60 %	0,5-40 %	1-20 %
Agente Blanqueador	0-60 %	0,5-40 %	1-20 %
Agente Anticorrosivo	0-5 %	0,5-4 %	1-3 %
Catalizador	0,0001 % -10 %	0,0002 % -6 %	0,002 % -0,1 %
Espesante	0-20 %	0,1-10 %	0,5-5 %
Agente de Solidificación	según sea necesario	según sea necesario	según sea necesario
Agua	equilibrar	Equilibrar	equilibrar

Las composiciones ácidas adecuadas adicionales para limpiar residuos en aplicaciones de lavado de utensilios se describen en la Patente de los EE. UU. No. 7.415.983, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Fuente de Ácido

Las composiciones de la presente invención incluyen sulfato de urea como fuente de ácido. Los ácidos adicionales son particularmente adecuados para su uso en las composiciones ácidas de la invención, que incluyen, por ejemplo, hidrocloreto de urea, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido glucónico y mezclas de los mismos. En una realización de la

invención, la fuente de ácido se selecciona del grupo que consiste en sulfato de urea, ácido cítrico y combinaciones de los mismos. En una realización, la fuente de ácido está libre de fosfato (*p. ej.*, no incluye ácido fosfórico).

En un aspecto de la invención, el ácido puede ser un líquido o un sólido a temperatura ambiente o una combinación de líquido y sólido. El ácido mantiene preferiblemente un pH global de la solución de lavado de 0 a 6, de 0 a 3, o de 0 a 2 durante la etapa ácida del proceso de lavado, medido por una sonda de pH basada en una disolución de la composición en una máquina lavavajillas. El pH de la disolución de lavado durante la etapa ácida se puede medir en una variedad de máquinas lavavajillas, que incluyen, por ejemplo, una máquina lavavajillas de 60,5 litros (16 galones), una máquina que usa 1,14 litros (0,3 galones) de agua de enjuague en la etapa ácida, u otras máquinas lavavajillas. El ácido mantiene preferiblemente un pH global de la disolución de lavado de aproximadamente 65 a 400 milivoltios (mV), de aproximadamente 128 a 340 mV o de aproximadamente 190 a 325 mV.

Se pueden usar métodos adicionales para medir el pH y la concentración del producto. Por ejemplo, la titulación se puede usar para medir la concentración de un producto usando una concentración estándar de otro reactivo que reacciona químicamente con el producto. Esta disolución estándar se conoce como "titulador". La realización de la titulación también requiere un método para determinar cuándo se completa la reacción que ocurre o si se lleva a un cierto grado de compleción, lo que se conoce como el "punto final" o más técnicamente el punto de equivalencia. Un método que puede usarse es un indicador químico que puede indicar cuándo se alcanza el punto final. Otro método para medir la concentración es mediante el uso de conductividad. La conductividad se puede usar para determinar la fuerza iónica de una disolución midiendo la capacidad de una disolución para conducir una corriente eléctrica. Un instrumento mide la conductividad colocando dos placas de material conductor con un área conocida a una distancia conocida en una muestra. Después, se aplica un potencial de voltaje y se mide la corriente resultante. Finalmente, la concentración se puede determinar usando el pKa y pKb de la composición.

Típicamente, se pensaba que la mayoría de los ácidos darían un rendimiento similar, siempre que sean capaces de generar el pH apropiado en la disolución de uso. Generalmente, estas composiciones han incluido ácidos de formas tanto orgánicas como inorgánicas. Los ácidos orgánicos usados en la disolución ácida anterior han incluido ácido hidroxiaético (glicólico), ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido glucónico, ácido itacónico, ácido tricloroacético, hidrocloreuro de urea y ácido benzoico, entre otros. Se han usado ácidos dicarboxílicos orgánicos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico y ácido tereftálico, entre otros. También se han usado combinaciones de estos ácidos orgánicos y también se entremezclaron o con otros ácidos orgánicos que permiten la formación adecuada de composiciones de limpieza ácidas típicas. También se han usado ácidos inorgánicos o ácidos minerales tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido metilsulfámico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico y ácido nítrico, entre otros. Estos ácidos se han usado solos o en combinación. Los generadores de ácido también se han usado en estas composiciones para formar un ácido adecuado, que incluye, por ejemplo, generadores tales como fluoruro de potasio, fluoruro de sodio, fluoruro de litio, fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, silicofluoruro de sodio, etc.

Los ejemplos de ácidos particularmente adecuados para su uso como fuente de ácido según la invención pueden incluir ácidos inorgánicos y orgánicos. Los ácidos inorgánicos ejemplares incluyen fosfórico, fosfónico, sulfúrico, sulfámico, metilsulfámico, clorhídrico, bromhídrico, fluorhídrico y nítrico. Los ácidos orgánicos ejemplares incluyen hidroxiaético (glicólico), cítrico, láctico, fórmico, acético, propiónico, butírico, valérico, caproico, glucónico, itacónico, tricloroacético, hidrocloreuro de urea y benzoico. También se pueden usar ácidos dicarboxílicos orgánicos tales como el ácido oxálico, maleico, fumárico, adípico y tereftálico. También se pueden usar perácidos tales como el ácido peroxiaético y el ácido peroxioctanoico. También se puede usar cualquier combinación de estos ácidos.

En una realización de la invención, los Solicitantes descubrieron sorprendentemente que el sulfato de urea proporciona un rendimiento de limpieza superior en comparación con muchos ácidos tradicionales, tales como el ácido fosfórico o nítrico. Sorprendentemente, los Solicitantes han descubierto que esto es así incluso cuando las composiciones ácidas de sulfato de urea se comparan con composiciones ácidas similares basadas en ácidos muy estrechamente relacionados, tales como ácido metanosulfónico, bisulfato de sodio y ácido sulfámico. El sulfato de urea es particularmente preferido como resultado de ser un ácido fuerte que reduce el pH lo suficiente como para unir los residuos (*p. ej.*, café, té y almidón), así como también minimiza la neutralización del tanque de lavado alcalino. Además, sorprendentemente, el sulfato de urea contribuye a la eliminación de residuos en las siguientes etapas de lavado alcalino. Sin limitarse a una teoría particular de la invención, cuando el ácido se mezcla con el detergente alcalino, ya no es un ácido, sino una sal, lo que da como resultado que la sal de sulfato de urea neutralizada proporcione propiedades inesperadas de eliminación de residuos en un tanque de lavado alcalino. Esto es inesperado ya que no se espera que los ácidos tengan propiedades de eliminación de residuos una vez neutralizados (*es decir*, las sales generalmente no juegan un papel importante en la eliminación de residuos).

En una realización, la fuente de ácido comprende preferiblemente de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un 100 % en peso de la composición de concentrado total, de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente un 99,5 % en peso de la composición de concentrado total, más preferiblemente de aproximadamente un 55 % en peso a aproximadamente un 97 % en peso de la composición de concentrado total, de aproximadamente un 55 % en peso a aproximadamente un 85 % en peso de la composición de concentrado total, y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente un 90 % en peso a aproximadamente un 95 % en peso de

la composición de concentrado total.

Tensioactivo

La composición ácida puede incluir opcionalmente un tensioactivo. El tensioactivo o la mezcla de tensioactivos se pueden seleccionar entre agentes tensioactivos no iónicos, semipolares, no iónicos, aniónicos, catiónicos, anfóteros o de ion híbrido solubles en agua o dispersables en agua; o cualquier combinación de los mismos. Una lista típica de las clases y especies de tensioactivos útiles aparece en la Patente de EE. UU. No. 3.664.961 expedida el 23 de mayo de 1972, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

En una realización, el tensioactivo comprende preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso de la composición de concentrado total, de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 60 % en peso de la composición de concentrado total, y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso de la composición de concentrado total.

Cuando las composiciones ácidas se usan como abrillantador, los tensioactivos preferidos incluyen D 097 (PEG-PPG), LD 097 (Polioxietileno polioxipropileno), Pluronic 25-R8 (Bloque de polioxipropileno polioxietileno), Pluronic 10R5, Neodol 45-13 (13 moles de etoxilato de alcohol C14-15 lineal), Neodol 25-12 (12 moles de etoxilato de alcohol lineal), ABIL B 9950 (Tegopren-dimeticona propil PG), Pluronic N-3 (Propoxi-Etoxi N-3), Novela II 1012GB-21 (Etoxilato de alcohol C10-12, 21EO), Pluronic 25-R2 (Bloque de polioxipropileno-polioxietileno), Plurafac LF-221 (Alcohol alcoxilado), Genapol EP-2454 (Alcoxilato de alcohol graso), Plurafac LF-500 (Propoxilato etoxilado de alcohol) y Dehypon LS-36 (Alcohol alifático propoxilado etoxilado).

Tensioactivos no iónicos

Los tensioactivos no iónicos se caracterizan generalmente por la presencia de un grupo hidrófobo orgánico y un grupo hidrófilo orgánico, y se producen típicamente por la condensación de un compuesto hidrófobo alifático, alquil aromático o polioxialquileo orgánico con un resto de óxido alcalino hidrófilo que en la práctica común es óxido de etileno o un producto de polihidratación del mismo, polietilenglicol. Prácticamente, cualquier compuesto hidrófobo que tenga un grupo hidroxilo, carboxilo, amino o amino con un átomo de hidrógeno reactivo puede condensarse con óxido de etileno, o sus aductos de polihidratación, o sus mezclas con alcoxilenos tales como el óxido de propileno para formar un agente tensioactivo no iónico. La longitud del resto de polioxialquileo hidrófilo que se condensa con cualquier compuesto hidrófobo particular puede ajustarse fácilmente para producir un compuesto dispersable en agua o soluble en agua que tenga el grado deseado de equilibrio entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas. Los tensioactivos no iónicos útiles incluyen:

1. Compuestos poliméricos en bloque de polioxipropileno-polioxietileno basados en propilenglicol, etilenglicol, glicerol, trimetilpropano y etilendiamina como el compuesto de hidrógeno reactivo iniciador. Los ejemplos de compuestos poliméricos preparados a partir de una propoxilación y etoxilación secuencial de iniciador están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Pluronic® y Tetronic®, fabricados por BASF Corp.

Los compuestos Pluronic® son compuestos difuncionales (dos hidrógenos reactivos) formados por condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba formada por la adición de óxido de propileno a los dos grupos hidroxilo de propilenglicol. Esta porción hidrófoba de la molécula pesa de 1.000 a 4.000. Después, se añade óxido de etileno para envolver este resto hidrófobo entre grupos hidrófilos, controlando la longitud para constituir de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso de la molécula final.

Los compuestos Tetronic® son copolímeros en bloque tetrafuncionales derivados de la adición secuencial de óxido de propileno y óxido de etileno a etilendiamina. El peso molecular del hidrotipo de óxido de propileno varía de 500 a 7.000; y, el resto hidrófilo, óxido de etileno, se añade para constituir del 10 % en peso al 80 % en peso de la molécula.

2. Los productos de condensación de un mol de alquilfenol en donde la cadena alquilo, de configuración de cadena lineal o cadena ramificada, o de constituyente de alquilo simple o doble, contienen de 8 a 18 átomos de carbono con 3 a 50 moles de óxido de etileno. El grupo alquilo puede, por ejemplo, estar representado por diisobutileno, di-amilo, propileno polimerizado, iso-octilo, nonilo y di-nonilo. Estos tensioactivos pueden ser condensados de polietileno, polipropileno y poli(óxido de butileno) de alquilfenoles. Los ejemplos de compuestos comerciales de esta química están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Igepal® fabricado por Rhone-Poulenc y Triton® fabricado por Union Carbide.

3. Productos de condensación de un mol de un alcohol de cadena lineal o ramificada saturada o insaturada que tiene de 6 a 24 átomos de carbono con 3 a 50 moles de óxido de etileno. El resto alcohol puede consistir en mezclas de alcoholes en el intervalo de carbonos descrito anteriormente, o puede consistir en un alcohol que tenga un número específico de átomos de carbono dentro de este intervalo. Los ejemplos de tensioactivos comerciales similares están disponibles con los nombres comerciales Neodol® fabricado por Shell Chemical Co. y Alfonic® fabricado por Vista Chemical Co.

4. Productos de condensación de un mol de ácido carboxílico saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, que tienen de 8 a 18 átomos de carbono con 6 a 50 moles de óxido de etileno. El resto ácido puede consistir en

mezclas de ácidos en el intervalo de átomos de carbono definido anteriormente, o puede consistir en un ácido que tenga un número específico de átomos de carbono dentro del intervalo. Los ejemplos de compuestos comerciales de esta química están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Nopalcol® fabricado por Henkel Corporation y Lipopeg® fabricado por Lipo Chemicals, Inc.

- 5 Además de los ácidos carboxílicos etoxilados, comúnmente llamados ésteres de polietilenglicol, pueden usarse otros ésteres de ácido alcanoico formados por reacción con glicéridos, glicerina y alcoholes polihídricos (sacárido o sorbitano/sorbitol). Todos estos restos de éster tienen uno o más sitios de hidrógeno reactivos en su molécula que pueden sufrir acilación adicional o adición de óxido de etileno (alcóxido) para controlar la hidrofiliidad de estas sustancias. Se debe tener cuidado al añadir estos ésteres grasos o carbohidratos acilados a las composiciones que
- 10 contienen enzimas amilasa y/o lipasa debido a la incompatibilidad potencial.

Los ejemplos de tensioactivos no iónicos poco espumantes incluyen:

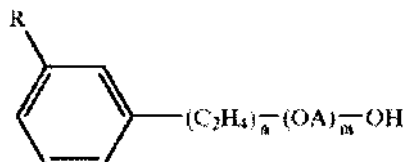
5. Compuestos de (1) que se modifican, esencialmente se invierten, mediante la adición de óxido de etileno al etilenglicol para proporcionar un resto hidrófilo de peso molecular designado; y luego añadiendo óxido de propileno para obtener bloques hidrófobos en el exterior (extremos) de la molécula. La porción hidrófoba de la molécula pesa de 1.000 a 3.100 y el hidrófilo central incluye del 10 % en peso al 80 % en peso de la molécula final. Estos Pluronic® inversos los fabrica BASF Corporation con el nombre comercial de tensioactivos Pluronic® R.
- 15

Del mismo modo, los tensioactivos Tetronic® R los produce BASF Corporation mediante la adición secuencial de óxido de etileno y óxido de propileno a etilendiamina. La porción hidrófoba de la molécula pesa de 2.100 a 6.700, y el hidrófilo central incluye del 10 % en peso al 80 % en peso de la molécula final.

- 20 6. Compuestos de los grupos (1), (2), (3) y (4) que se modifican "protegiendo" o "bloqueando" el grupo o grupos hidroxilo terminales (de restos multifuncionales) para reducir la formación de espuma mediante la reacción con una pequeña molécula hidrófoba, tal como óxido de propileno, óxido de butileno, cloruro de bencilo; y ácidos grasos de cadena corta, alcoholes o haluros de alquilo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono; y mezclas de los mismos. También se incluyen reactantes tales como cloruro de tionilo, que convierten grupos hidroxilo terminales en un grupo cloruro. Dichas modificaciones en el grupo hidroxilo terminal pueden conducir a compuestos no iónicos completamente
- 25 en bloque, heterico en bloque, en heterico bloque o totalmente heterico.

Los ejemplos adicionales de compuestos no iónicos efectivos poco espumantes incluyen:

7. Los alquilfenoxipolietoxialcanoles de la Patente de EE. UU. No. 2.903.486, expedida el 8 de septiembre de 1959 de Brown et al., y representados por la fórmula



- 30 en la que R es un grupo alquilo de 8 a 9 átomos de carbono, A es una cadena de alquileo de 3 a 4 átomos de carbono, n es un número entero de 7 a 16 y m es un número entero de 1 a 10.

- Los condensados de polialquilenglicol de la Patente de EE. UU. No. 3.048.548, expedida el 7 de agosto de 1962 de Martin et al., que tienen cadenas de oxietileno hidrófilas y cadenas de oxipropileno hidrófobas alternas donde el peso de las cadenas hidrófobas terminales, el peso de la unidad hidrófoba media y el peso de las unidades hidrófilas de unión representan cada uno aproximadamente un tercio del condensado.
- 35

- Los tensioactivos no iónicos antiespumantes descritos en la Patente de EE. UU. No. 3.382.178, expedida el 7 de mayo de 1968 de Lissant et al., que tienen la fórmula general $Z[(OR)_nOH]_z$ en donde Z es un material alcoxilable, R es un radical derivado de un óxido alcalino que puede ser etileno y propileno y n es un número entero, por ejemplo, de 10 a 2.000 o más, y z es un número entero determinado por el número de grupos reactivos oxialquilables.
- 40

- Los compuestos de polioxialquileo conjugados descritos en la Patente de EE. UU. No. 2.677.700, expedida el 4 de mayo de 1954 de Jackson et al., que corresponden a la fórmula $Y(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$ en donde Y es el residuo del compuesto orgánico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y un átomo de hidrógeno reactivo, n tiene un valor promedio de al menos 6,4, según lo determinado por el número de hidroxilos y m tiene un valor tal que la porción de oxietileno constituye del 10 % al 90 % en peso de la molécula.
- 45

- Los compuestos de polioxialquileo conjugados descritos en la Patente de EE. UU. No. 2.674.619, expedida el 6 de abril de 1954 a Lundsted et al., que tienen la fórmula $Y[(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_m]_x$ donde Y es el residuo de un compuesto orgánico que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene x átomos de hidrógeno reactivos en los que x tiene un valor de al menos 2, n tiene un valor tal que el peso molecular de la base hidrófoba de polioxipropileno es al menos 900, y m tiene un valor tal que el contenido de oxietileno de la molécula es del 10 % al 90 % en peso. Los compuestos
- 50

que se encuentran dentro del alcance de la definición de Y incluyen, por ejemplo, propilenglicol, glicerina, pentaeritritol, trimetilolpropano y etilendiamina y similares. Las cadenas de oxipropileno contienen opcionalmente, pero ventajosamente, pequeñas cantidades de óxido de etileno, y las cadenas de oxietileno también contienen opcionalmente, pero ventajosamente, pequeñas cantidades de óxido de propileno.

- 5 Los agentes tensioactivos de polioxialquileo conjugados útiles adicionales corresponden a la fórmula: $P[(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH]_x$ en donde P es el residuo de un compuesto orgánico que tiene de 8 a 18 átomos de carbono y que contiene x átomos de hidrógeno reactivos en los que x tiene un valor de 1 o 2, n tiene un valor tal que el peso molecular de la porción de polioxietileno es al menos 44, y m tiene un valor tal que el contenido de oxipropileno de la molécula es del 10 % al 90 % en peso. En cualquier caso, las cadenas de oxipropileno pueden contener opcionalmente, pero ventajosamente, pequeñas cantidades de óxido de etileno, y las cadenas de oxietileno pueden contener también opcionalmente, pero ventajosamente, pequeñas cantidades de óxido de propileno.

8. Los tensioactivos de amida de ácidos grasos polihidroxilados adecuados para usar en las presentes composiciones incluyen aquellos que tienen la fórmula estructural R^2CONR^1Z en la que: R^1 es H, hidrocarbilo C_1-C_4 , 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, etoxi, grupo propoxi, o una mezcla de los mismos; R es un hidrocarbilo C_5-C_{31} , que puede ser de cadena lineal; y Z es un polihidroxihidrocarbilo que tiene una cadena hidrocarbilo lineal con al menos 3 hidroxilos directamente conectados a la cadena, o un derivado alcoxilado (preferiblemente etoxilado o propoxilado) de la misma. Z puede derivar de un azúcar reductor en una reacción de aminación reductora; tal como un resto glicílico.

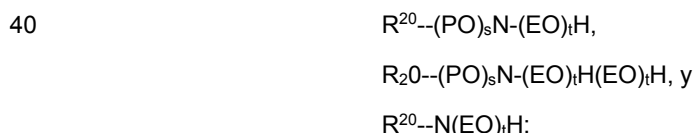
9. Los productos de condensación de etoxilato de alquilo de alcoholes alifáticos con 0 a 25 moles de óxido de etileno son adecuados para el uso en las presentes composiciones. La cadena alquílica del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria, y generalmente contiene de 6 a 22 átomos de carbono.

10. Los alcoholes grasos etoxilados C_6-C_{18} y alcoholes grasos etoxilados y propoxilados mixtos C_6-C_{18} son tensioactivos adecuados para el uso en las presentes composiciones, en particular los que son solubles en agua. Los alcoholes grasos etoxilados adecuados incluyen los alcoholes grasos etoxilados $C_{10}-C_{18}$ con un grado de etoxilación de 3 a 50.

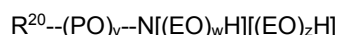
11. Los tensioactivos de alquilpolisacárido no iónicos adecuados, particularmente para su uso en las presentes composiciones, incluyen los descritos en la Patente de EE. UU. No. 4.565.647, Llenado, expedida el 21 de enero de 1986. Estos tensioactivos incluyen un grupo hidrófobo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono y un polisacárido, p. ej., un poliglicósido, un grupo hidrófilo que contiene de 1,3 a 10 unidades de sacárido. Se puede usar cualquier sacárido reductor que contenga 5 o 6 átomos de carbono, p. ej., los restos de glucosa, galactosa y galactosilo se pueden sustituir por los restos glucosilo. (Opcionalmente, el grupo hidrófobo está unido en las posiciones 2, 3, 4, etc., dando así una glucosa o galactosa en lugar de un glucósido o galactósido). Los enlaces intersacáridos pueden estar, p. ej., entre la posición uno de las unidades de sacárido adicionales y las posiciones 2, 3, 4 y/o 6 en las unidades de sacárido anteriores.

12. Los tensioactivos de amida de ácidos grasos incluyen aquellos que tienen la fórmula: $R^6CON(R^7)_2$ en la que R^6 es un grupo alquilo que contiene de 7 a 21 átomos de carbono y cada R^7 es independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo C_1-C_4 , o $(C_2H_4O)_xH$, donde x está en el intervalo de 1 a 3.

13. Una clase útil de tensioactivos no iónicos incluye la clase definida como aminas alcoxiladas o, más particularmente, tensioactivos alcoxilados/aminados/alcoxilados con alcohol. Estos tensioactivos no iónicos se pueden representar al menos en parte mediante las fórmulas generales:



en las que R^{20} es un grupo alquilo, alqueno u otro grupo alifático, o un grupo alquil-arilo de 8 a 20, preferiblemente de 12 a 14 átomos de carbono, EO es oxietileno, PO es oxipropileno, s es de 1 a 20, preferiblemente 2-5, t es 1-10, preferiblemente 2-5, y u es 1-10, preferiblemente 2-5. Otras variaciones en el alcance de estos compuestos se pueden representar mediante la fórmula alternativa:



en la que R^{20} es como se definió anteriormente, v es 1 a 20 (p. ej., 1, 2, 3 o 4 (preferiblemente 2)), y w y z son independientemente 1-10, preferiblemente 2-5.

- Estos compuestos están representados comercialmente por una línea de productos vendidos por Huntsman Chemicals como tensioactivos no iónicos. Un producto químico preferido de esta clase incluye Surfonic.TM. PEA 25 Alcoxilato de amina.

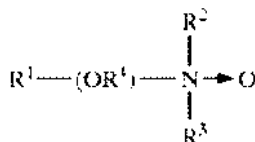
El tratado Nonionic Surfactants, editado por Schick, MJ, vol. 1 de Surfactant Science Series, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1983 es una referencia sobre la amplia variedad de compuestos no iónicos. Una lista típica de clases no

iónicas, y especies de estos tensioactivos, se da en la Patente de EE. UU. No. 3.929.678. Se dan más ejemplos en "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II por Schwartz, Perry y Berch). Cada una de estas referencias se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Tensioactivos no iónicos semipolares

- 5 El tipo semipolar de agentes tensioactivos no iónicos es otra clase de tensioactivos no iónicos útiles. Los tensioactivos no iónicos semipolares incluyen los óxidos de amina, óxidos de fosfina, sulfóxidos y sus derivados alcoxlados.

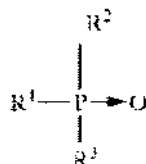
14. Los óxidos de amina son óxidos de amina terciaria que corresponden a la fórmula general:



- 10 en donde la flecha es una representación convencional de un enlace semipolar; y R^1 , R^2 , y R^3 pueden ser restos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos, alicíclicos, o combinaciones de los mismos. En general, para los óxidos de amina de interés detergente, R^1 es un radical alquilo de 8 a 24 átomos de carbono; R^2 y R^3 son alquilo o hidroxialquilo de 1-3 átomos de carbono o una mezcla de los mismos; R^2 y R^3 pueden estar unidos entre sí, p. ej., a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno, para formar una estructura de anillo; R^4 es un grupo alcalino o hidroxialquileno que contiene de 2 a 3 átomos de carbono; y n varía de 0 a 20.

- 15 Los tensioactivos de óxido de amina solubles en agua útiles se seleccionan de los óxidos de di(alquilo inferior)amina de coco o sebo, cuyos ejemplos específicos son óxido de dodecildimetilamina, óxido de tridecildimetilamina, óxido de tetradecildimetilamina, óxido de pentadecildimetilamina, óxido de hexadecildimetilamina, óxido de heptadecildimetilamina, óxido de octadecildimetilamina, óxido de dodecildipropilamina, óxido de tetradecildipropilamina, óxido de hexadecildipropilamina, óxido de tetradecildibutilamina, óxido de octadecildibutilamina, óxido de dimetil-(2-hidroxietil)dodecilamina, óxido de bis(2-hidroxietil)-3-dodecoxi-1-hidroxipropilamina, óxido de dimetil-(2-hidroxidodecil)amina, óxido de 3,6,9-trioctadecildimetilamina y óxido de 3-dodecoxi-2-hidroxipropildi-(2-hidroxietil)amina.

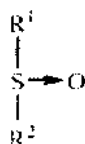
Los tensioactivos no iónicos semipolares útiles también incluyen los óxidos de fosfina solubles en agua que tienen la siguiente estructura:



- 25 donde la flecha es una representación convencional de un enlace semipolar; y R^1 es un resto alquilo, alqueno o hidroxialquilo que tiene una longitud de cadena que varía de 10 a 24 átomos de carbono; y R^2 y R^3 son cada uno restos alquilo seleccionados por separado de grupos alquilo o hidroxialquilo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono.

- 30 Los ejemplos de óxidos de fosfina incluyen óxido de dimetildecilfosfina, óxido de dimetiltetradecilfosfina, óxido de metiltetradecilfosfina, óxido de dimetilhexadecilfosfina, óxido de dietil-2-hidroxioctildecilfosfina, óxido de bis(2-hidroxietil)dodecilfosfina, y óxido de bis(hidroximetil)tetradecilfosfina.

Los tensioactivos no iónicos semipolares también incluyen los compuestos de sulfóxido solubles en agua que tienen la estructura:



- 35 en donde la flecha es una representación convencional de un enlace semipolar; y R^1 es un resto alquilo o hidroxialquilo de 8 a 28 átomos de carbono, de 0 a 5 enlaces éter, y de 0 a 2 sustituyentes hidroxilo; y R^2 es un resto alquilo que consiste en grupos alquilo e hidroxialquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono.

Los ejemplos útiles de estos sulfóxidos incluyen dodecil metil sulfóxido; 3-hidroxi tridecil metil sulfóxido; 3-metoxi tridecil metil sulfóxido; y 3-hidroxi-4-dodecoxibutil metil sulfóxido.

Tensioactivos Aniónicos

Los tensioactivos aniónicos se clasifican como aniónicos porque la carga en el resto hidrófobo es negativa; o tensioactivos en los que la sección hidrófoba de la molécula no tiene carga a menos que el pH se eleve hasta la neutralidad o más (p. ej., ácidos carboxílicos). Carboxilato, sulfonato, sulfato y fosfato son los grupos solubilizantes polares (hidrófilos) que se encuentran en los tensioactivos aniónicos. De los cationes (contraiones) asociados con estos grupos polares, el sodio, el litio y el potasio confieren solubilidad en agua; los iones de amonio y amonio sustituido proporcionan solubilidad tanto en agua como en aceites; y, calcio, bario y magnesio promueven la solubilidad en aceites.

Como entienden los expertos en la técnica, los compuestos aniónicos son excelentes tensioactivos detergentes y, por lo tanto, son adiciones preferidas a las composiciones detergentes de alta eficacia. Los compuestos tensioactivos aniónicos son útiles para conferir propiedades químicas o físicas especiales distintas de la detergencia dentro de la composición. Los aniónicos pueden emplearse como agentes gelificantes o como parte de un sistema gelificante o espesante. Los aniónicos son excelentes solubilizantes y pueden usarse para el efecto hidrotrópico y el control del punto de enturbiamiento.

La mayoría de los tensioactivos aniónicos comerciales de gran volumen se pueden subdividir en cinco clases químicas principales y subgrupos adicionales conocidos por los expertos en la técnica y descritos en "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, vol. 104 (2) 71-86 (1989). La primera clase incluye acilaminoácidos (y sales), tales como acilglutamatos, péptidos de acilo, sarcosinatos (p. ej., sarcosinatos de N-acilo), tauratos (p. ej., tauratos de N-acilo y amidas de ácidos grasos de metil taurida), y similares. La segunda clase incluye ácidos carboxílicos (y sales), tales como ácidos alcanóicos (y alcanóatos), ácidos éster carboxílicos (p. ej., succinatos de alquilo) y ácidos éter carboxílicos, y similares. La tercera clase incluye ésteres de ácido fosfórico y sus sales. La cuarta clase incluye ácidos sulfónicos (y sales), tales como isetonatos (p. ej., isetonatos de acilo), sulfonatos de alquilario, sulfonatos de alquilo y sulfosuccinatos (p. ej., monoésteres y diésteres de sulfosuccinato), y similares. La quinta clase incluye ésteres de ácido sulfúrico (y sales), tales como éter sulfatos de alquilo y sulfatos de alquilo, y similares.

Los tensioactivos de sulfatos aniónicos incluyen los sulfatos de alquilo primario y secundario lineal y ramificado, etoxisulfatos de alquilo, sulfatos grasos de oleil glicerol, sulfatos de éter de alquil fenol y óxido de etileno, los sulfatos de acil C₅-C₁₇-N-(alquil C₁-C₄) y -N-(hidroxialquil C₁-C₂) glucamina, y sulfatos de alquilpolisacáridos tales como los sulfatos de alquilpoliglucósido (los compuestos no iónicos no sulfatados se describen en la presente memoria).

Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos solubles en agua sintéticos adecuados incluyen el amonio y el amonio sustituido (tal como mono, di y trietanolamina) y las sales de metales alcalinos (tales como sodio, litio y potasio) de los sulfonatos aromáticos mononucleares de alquilo tales como los sulfonatos de alquilbenceno que contienen de 5 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo en una cadena lineal o ramificada, p. ej., las sulfonatos de alquilbenceno o de sulfonatos de alquil tolueno, xileno, cumeno y fenol; sulfonato de alquil naftaleno, sulfonato de diamil naftaleno y sulfonato de dinonil naftaleno y los derivados alcoxilados.

Los tensioactivos aniónicos de carboxilato incluyen los carboxilatos de alquil etoxi, los tensioactivos de policarboxilato de alquil polietoxi y los jabones (p. ej., alquil carboxilos). Los tensioactivos de jabón secundario (p. ej., tensioactivos de alquilcarboxilo) incluyen los que contienen una unidad de carboxilo conectada a un carbono secundario. El carbono secundario puede estar en una estructura de anillo, p. ej., como en el ácido p-octil benzoico, o como en los carboxilatos de ciclohexilo sustituidos con alquilo. Los tensioactivos de jabón secundario típicamente no contienen enlaces éter, ni enlaces éster o grupos hidroxilo. Además, típicamente carecen de átomos de nitrógeno en el grupo de la cabeza (porción anfifílica). Los tensioactivos de jabón secundarios adecuados contienen típicamente 11-13 átomos de carbono en total, aunque pueden estar presentes más átomos de carbono (p. ej., hasta 16).

Otros detergentes aniónicos incluyen sulfonatos de olefina, tales como sulfonatos de alqueno de cadena larga, sulfonatos de hidroxialcano de cadena larga o mezclas de sulfonatos de alqueno y sulfonatos de hidroxialcano. También se incluyen los sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquil poli(etilenoxi) y sulfatos de poli(etilenoxi) aromáticos tales como los sulfatos o productos de condensación de óxido de etileno y nonil fenol (que generalmente tienen de 1 a 6 grupos oxietileno por molécula). Los ácidos de resina y los ácidos de resina hidrogenados también son adecuados, tales como rosina, rosina hidrogenada, y ácidos de resina y ácidos de resina hidrogenada presentes en o derivados del aceite de sebo.

Las sales particulares se seleccionarán adecuadamente dependiendo de la formulación particular y de las necesidades en la misma.

Se dan ejemplos adicionales de tensioactivos aniónicos adecuados en "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II de Schwartz, Perry y Berch), que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Una variedad de tales tensioactivos también se describe generalmente en la Patente de EE. UU. No. 3.929.678, en la columna 23, línea 58 a la columna 29, línea 23.

Tensioactivos catiónicos

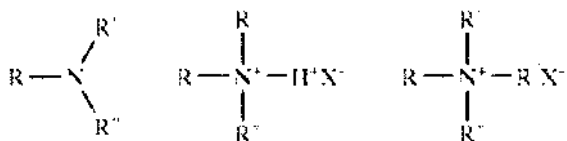
Las sustancias tensioactivas se clasifican como catiónicas si la carga en la porción de hidrófobo de la molécula es

positiva. Los tensioactivos en los que el hidrófobo no tiene carga, a menos que el pH baje cerca de la neutralidad o sea más bajo, pero que son entonces catiónicos (p. ej., alquilaminas), también se incluyen en este grupo. En teoría, los tensioactivos catiónicos pueden sintetizarse a partir de cualquier combinación de elementos que contengan una estructura "onio" $R_nX^+Y^-$ y podrían incluir compuestos distintos al nitrógeno (amonio) tales como el fósforo (fosfonio) y el azufre (sulfonio). En la práctica, el campo de tensioactivos catiónicos está dominado por compuestos que contienen nitrógeno, probablemente porque las rutas sintéticas a los restos catiónicos nitrogenados son simples y directas y dan altos rendimientos de producto, lo que puede hacerlos menos costosos.

Los tensioactivos catiónicos incluyen preferiblemente, más preferiblemente se refieren a, compuestos que contienen al menos un grupo hidrófobo de cadena larga de carbono y al menos un nitrógeno cargado positivamente. El grupo de la cadena larga de carbono se puede unir directamente al átomo de nitrógeno por simple sustitución; o más preferiblemente, indirectamente por un grupo o grupos funcionales puente en las denominadas alquilaminas y amido aminas interrumpidas. Dichos grupos funcionales pueden hacer que la molécula sea más hidrófila y/o más dispersable en agua, más fácilmente solubilizada en agua por mezclas de co-tensioactivos, y/o solubles en agua. Para una mayor solubilidad en agua, se pueden introducir grupos amino primarios, secundarios o terciarios adicionales, o se puede cuaternizar el nitrógeno amino con grupos alquilo de bajo peso molecular. Además, el nitrógeno puede ser parte de un resto de cadena lineal o ramificada de diversos grados de insaturación o de un anillo heterocíclico saturado o insaturado. Además, los tensioactivos catiónicos pueden contener enlaces complejos que tienen más de un átomo de nitrógeno catiónico.

Los compuestos tensioactivos clasificados como óxidos de amina, compuestos anfóteros y zwitteriones son típicamente catiónicos ellos mismos en disoluciones de pH casi neutro a ácido, y pueden solaparse en las clasificaciones de tensioactivos. Los tensioactivos catiónicos polioxietilados generalmente se comportan como tensioactivos no iónicos en disolución alcalina y como tensioactivos catiónicos en disolución ácida.

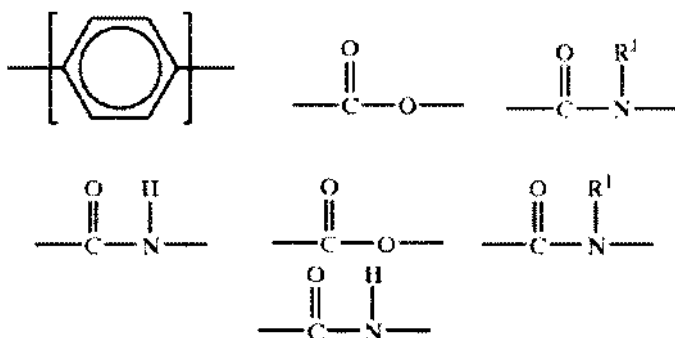
Las aminas catiónicas más simples, las sales de amina y los compuestos de amonio cuaternario se pueden dibujar esquemáticamente de esta manera:



en la que R representa una cadena de alquilo larga, R', R'' y R''' pueden ser cadenas de alquilo largas o grupos alquilo o anillo más pequeños o hidrógeno, y X representa un anión. Las sales de amina y los compuestos de amonio cuaternario se prefieren debido a su alto grado de solubilidad en agua.

La mayoría de los tensioactivos catiónicos comerciales de gran volumen se pueden subdividir en cuatro clases principales y subgrupos adicionales, conocidos por los expertos en la técnica y descritos en "Surfactant Encyclopedia," Cosmetics & Toiletries, vol. 104 (2) 86-96 (1989), que se incorpora en la presente memoria en su totalidad. La primera clase incluye alquilaminas y sus sales. La segunda clase incluye alquilimidazolininas. La tercera clase incluye aminas etoxiladas. La cuarta clase incluye compuestos cuaternarios, tales como sales de alquilbencildimetilamonio, sales de alquilbenceno, sales de amonio heterocíclico y sales de tetraalquilamonio, y similares. Se sabe que los tensioactivos catiónicos tienen una variedad de propiedades que pueden ser beneficiosas en las presentes composiciones. Estas propiedades deseables pueden incluir detergencia en composiciones de pH neutro o inferior, eficacia antimicrobiana, espesamiento o gelificación en cooperación con otros agentes, y similares.

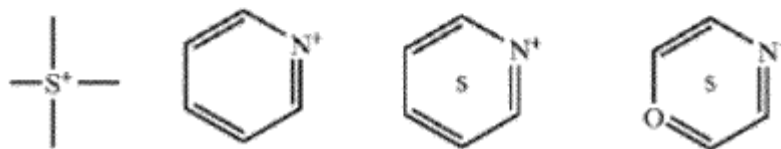
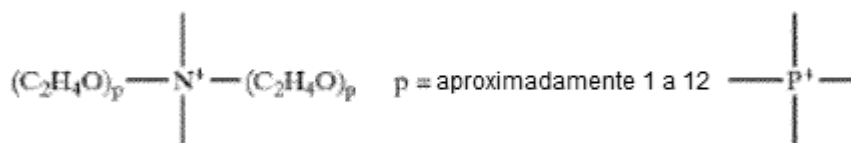
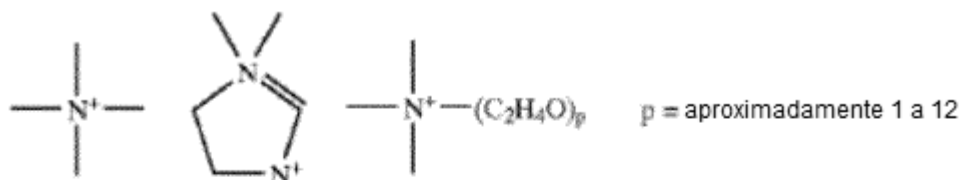
Los tensioactivos catiónicos útiles incluyen aquellos que tienen la fórmula $R^1_m R^2_x YLZ$ en donde cada R^1 es un grupo orgánico que contiene un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado opcionalmente sustituido con hasta tres grupos fenilo o hidroxi y opcionalmente interrumpido por hasta cuatro de las siguientes estructuras:



o un isómero o mezcla de estas estructuras, y que contiene de 8 a 22 átomos de carbono. Los grupos R^1 pueden contener adicionalmente hasta 12 grupos etoxi y m es un número de 1 a 3. Preferiblemente, no más de un grupo R^1

en una molécula tiene 16 o más átomos de carbono cuando m es 2, o más de 12 átomos de carbono cuando m es 3. Cada R² es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo bencilo con no más de un R² en una molécula siendo bencilo, y x es un número de 0 a 11, preferiblemente de 0 a 6. El resto de las posiciones de los átomos de carbono en el grupo Y está completada por hidrógenos.

- 5 Y puede ser un grupo que incluye, pero no está limitado a:



o una mezcla de los mismos.

- 10 Preferiblemente, L es 1 o 2, con los grupos Y estando separados por un resto seleccionado de análogos R¹ y R² (preferiblemente, alquilenos o alquilenos) que tienen de 1 a 22 átomos de carbono y dos enlaces simples de carbono libres cuando L es 2. Z es un anión soluble en agua, tal como anión sulfato, metilsulfato, hidróxido o nitrato, y se prefieren particularmente los aniones sulfato o metil sulfato, en un número para proporcionar la neutralidad eléctrica del componente catiónico.

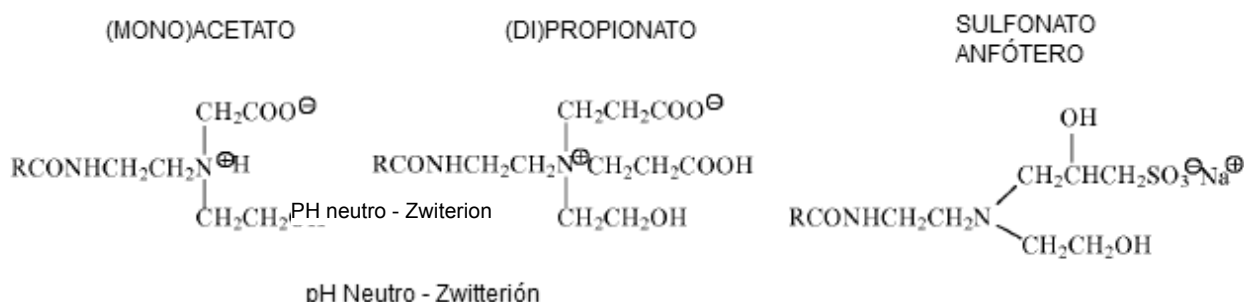
Tensioactivos Anfóteros

- 15 Los tensioactivos anfóteros o anfóteros contienen tanto un grupo hidrófilo básico como ácido y un grupo hidrófobo orgánico. Estas entidades iónicas pueden ser cualquiera de los grupos aniónicos o catiónicos descritos en la presente memoria para otros tipos de tensioactivos. Un grupo de nitrógeno básico y un grupo carboxilato ácido son los grupos funcionales típicos empleados como los grupos hidrófilos básicos y ácidos. En algunos tensioactivos, el sulfonato, sulfato, fosfonato o fosfato proporcionan la carga negativa.

- 20 Los tensioactivos anfóteros pueden describirse ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas, en las que el radical alifático puede ser de cadena lineal o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo aniónico de solubilización en agua, p. ej., carboxi, sulfo, sulfato, fosfato o fosfono. Los tensioactivos anfóteros se subdividen en dos clases principales conocidas por los expertos en la técnica, y se describen en "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, vol. 104 (2) 69-71 (1989), que se incorpora en la presente memoria en su totalidad. La primera clase incluye derivados de acil/dialquil etilendiamina (p. ej., derivados de 2-alquil hidroxietil imidazolina) y sus sales. La segunda clase incluye N-alquilaminoácidos y sus sales. Se puede prever que algunos tensioactivos anfóteros encajan en ambas clases.

- 30 Los tensioactivos anfóteros pueden sintetizarse mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la 2-alquil hidroxietil imidazolina se sintetiza por condensación y cierre del anillo de un ácido carboxílico de cadena larga (o un derivado) con dialquil etilendiamina. Los tensioactivos anfóteros comerciales se derivatizan por hidrólisis posterior y apertura del anillo de imidazolina por alquilación, por ejemplo, con acetato de etilo. Durante la alquilación, uno o dos grupos carboxialquilo reaccionan para formar una amina terciaria y un enlace éter con diferentes agentes alquilantes que producen diferentes aminas terciarias.

Los derivados de imidazol de cadena larga tienen generalmente la fórmula general:



en donde R es un grupo hidrófobo acíclico que contiene de 8 a 18 átomos de carbono y M es un catión para neutralizar la carga del anión, generalmente sodio. Los anfóteros derivados de imidazolina comercialmente importantes incluyen, por ejemplo: cocoanfopropionato, cocoanfocarboxi-propionato, cocoanfoglicinato, cocoanfocarboxi-glicinato, cocoanfopropil-sulfonato y ácido cocoanfocarboxi-propiónico. Los ácidos anfocarboxílicos preferidos se producen a partir de imidazolininas grasas en las que la funcionalidad del ácido dicarboxílico del ácido anfodicarboxílico es ácido diacético y/o ácido dipropiónico.

Los compuestos carboximetilados (glicinatos) descritos anteriormente en la presente memoria con frecuencia se denominan betaínas. Las betaínas son una clase especial de anfóteros que se analizan a continuación en la presente memoria en la sección titulada Tensioactivos Zwitteriónicos.

Los N-alquilaminoácidos de cadena larga se preparan fácilmente mediante reacción de RNH₂, en la que R es alquilo C₈-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, aminas grasas con ácidos carboxílicos halogenados. La alquilación de los grupos amino primarios de un aminoácido conduce a aminas secundarias y terciarias. Los sustituyentes alquilo pueden tener grupos amino adicionales que proporcionan más de un centro de nitrógeno reactivo. La mayoría de los N-alquilaminoácidos comerciales son derivados de alquilo de beta-alanina o beta-N(2-carboxietil)alanina. Los ejemplos de anfólitos comerciales de N-alquilaminoácidos incluyen alquil beta-amino dipropionatos, RN(C₂H₄COOM)₂ y RNHC₂H₄COOM. En estos, R es preferiblemente un grupo hidrófobo acíclico que contiene de 8 a 18 átomos de carbono, y M es un catión para neutralizar la carga del anión.

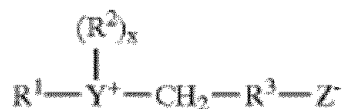
Los tensioactivos anfóteros preferidos incluyen los derivados de productos de coco tales como aceite de coco o ácido graso de coco. Los tensioactivos derivados de coco más preferidos incluyen como parte de su estructura un resto etilendiamina, un resto alcanolamida, un resto aminoácido, preferiblemente glicina, o una combinación de los mismos; y un sustituyente alifático de 8 a 18 (preferiblemente 12) átomos de carbono. Tal tensioactivo también puede considerarse un ácido alquil anfodicarboxílico. El cocoanfodipropionato disódico es uno de los tensioactivos anfóteros más preferidos, y está disponible comercialmente con el nombre comercial Miranol™ FBS de Rhodia Inc., Cranbury, N.J. Otro tensioactivo anfótero derivado de coco más preferido con el nombre químico cocoanfodiacetato disódico se comercializa con el nombre comercial Miranol™ C2M-SF Conc., también de Rhodia Inc., Cranbury, N.J.

Una lista típica de clases anfóteras, y especies de estos tensioactivos, se da en la Patente de EE. UU. No. 3.929.678 expedida a Laughlin y Heuring el 30 de diciembre de 1975. Se dan más ejemplos en "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II por Schwartz, Perry y Berch), que se incorpora en la presente memoria por referencia.

Tensioactivos Zwitteriónicos

Los tensioactivos zwitteriónicos pueden considerarse como un subconjunto de los tensioactivos anfóteros. Los tensioactivos zwitteriónicos pueden describirse ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas heterocíclicas secundarias y terciarias, o derivados de compuestos de amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o sulfonio terciario. Típicamente, un tensioactivo zwitteriónico incluye un amonio cuaternario cargado positivamente o, en algunos casos, un ion sulfonio o fosfonio, un grupo carboxilo cargado negativamente, y un grupo alquilo. Las moléculas zwitteriónicas generalmente contienen grupos catiónicos y aniónicos que se ionizan en un grado casi igual en la región isoelectrica de la molécula, y que pueden desarrollar una fuerte atracción de "sal interna" entre los centros de carga positiva-negativa. Los ejemplos de tales tensioactivos sintéticos zwitteriónicos incluyen derivados de compuestos de amonio, fosfonio y sulfonio cuaternarios alifáticos, en los que los radicales alifáticos pueden ser de cadena lineal o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo aniónico de solubilización en agua, p. ej., carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. Los tensioactivos de betaína y sultaína son tensioactivos zwitteriónicos ejemplares para el uso en la presente memoria.

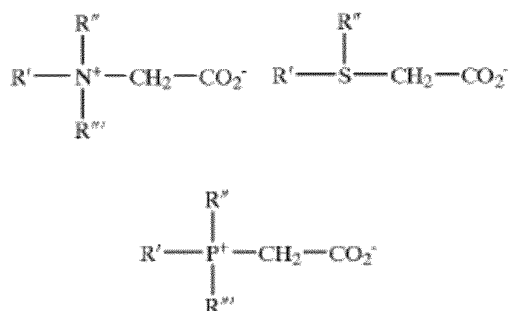
Una fórmula general para estos compuestos es:



en la que R¹ contiene un radical alquilo, alqueniilo, o hidroxialquilo de 8 a 18 átomos de carbono que tienen de 0 a 10 restos de óxido de etileno y de 0 a 1 resto de glicerilo; Y se selecciona del grupo que consiste en átomos de nitrógeno, fósforo y azufre; R² es un grupo alquilo o monohidroxialquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono; x es 1 cuando Y es un átomo de azufre y 2 cuando Y es un átomo de nitrógeno o fósforo, R³ es un alquilenilo o hidroxialquilenilo o hidroxialquilenilo de 1 a 4 átomos de carbono y Z es un radical seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato.

Los ejemplos de tensioactivos zwitteriónicos que tienen las estructuras enumeradas anteriormente incluyen: 4- [N, N-di (2-hidroxietil)-N-octadecilamonio]-butano-1-carboxilato; 5-[S-3-hidroxipropil-S-hexadecilsulfonio]-3-hidroxipentano-1-sulfato; 3-[P, P-dietil-P-3,6,9-trioxatetracosanofosfonio]-2-hidroxipropano 1-fosfato; 3-[N,N-dipropil-N-3-dodecoxi-2-hidroxipropil-amonio]-propano-1-fosfonato; 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-propano-1-sulfonato; 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-hidroxipropano-1-sulfonato; 4-[N,N-di(2(2-hidroxietil)-N(2-hidroxido-decil)amonio)-butano-1-carboxilato; 3-[S-etil-S-(3-dodecoxi-2-hidroxipropil)sulfonio]-propano-1-fosfato, 3-[P,P-dimetil-P-dodecilsulfonio]-propano-1-fosfonato y S[N,N-di(3-hidroxipropil)-N-hexadecilamonio]-2-hidroxipentano-1-sulfato. Los grupos alquilo contenidos en dichos tensioactivos detergentes pueden ser lineales o ramificados y saturados o insaturados.

El tensioactivo zwitteriónico adecuado para el uso en las presentes composiciones incluye una betaina de la estructura general:



Estas betainas tensioactivas típicamente no exhiben fuertes caracteres catiónicos o aniónicos en los extremos de pH, ni muestran una solubilidad reducida en agua en su rango isoelectrico. A diferencia de las sales de amonio cuaternario "externas", las betainas son compatibles con los compuestos aniónicos. Los ejemplos de betainas adecuadas incluyen acilamidopropildimetil betaina de coco; hexadecil dimetil betaina; acil C₁₂₋₁₄-amidopropilbetaina; acil C₈₋₁₄-amidohexildietil betaina; 4-acil C₁₄₋₁₆-metilamidodietilamonio-1-carboxibutano; acil C₁₆₋₁₈-amidodimetilbetaina; acil C₁₂₋₁₆-amidopentandietilbetaina; y acil C₁₂₋₁₆-metilamidodimetilbetaina.

Las sultainas incluyen aquellos compuestos que tienen la fórmula (R(R¹)₂N⁺R²SO³⁻), en la que R es un grupo hidrocarbilo C₆-C₁₈, cada R¹ es típicamente independientemente un alquilo C₁-C₃, p. ej., metilo, y R² es un grupo hidrocarbilo C₁-C₆, p. ej., un grupo alquilenilo o hidroxialquilenilo C₁-C₃.

Una lista típica de clases zwitteriónicas, y especies de estos tensioactivos, se da en la Patente de EE. UU. No. 3.929.678 expedida a Laughlin y Heuring el 30 de diciembre de 1975. Se dan más ejemplos en "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II por Schwartz, Perry y Berch), que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Agentes Quelantes

La composición ácida puede incluir opcionalmente un agente quelante. Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de agentes quelantes seleccionados es beneficioso en combinación con la composición ácida de la invención, particularmente en un sistema de lavado de utensilios que utiliza productos químicos con rangos de pH alternos. A medida que ciertos residuos son atacados por composiciones de pH alto, con el tiempo, en un sistema de pH alterno, el pH del tanque de lavado a granel disminuye gradualmente, haciendo que la disolución de lavado en el tanque de lavado sea menos alcalina y, por lo tanto, menos efectiva para eliminar los residuos. En algunas realizaciones, la presente descripción se refiere al uso de agentes quelantes seleccionados para compensar la disminución gradual del pH y reforzar el rendimiento de la limpieza. El resultado es que los beneficios de la limpieza de un sistema de pH alternativo se pueden lograr sin sacrificar el rendimiento de limpieza con el tiempo. Además de mejorar el rendimiento general de limpieza, la inclusión del agente quelante también mejora la eficacia de eliminación de residuos específicos, tal como por ejemplo la eliminación de manchas de café y té.

En una realización, el agente quelante comprende preferiblemente de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso de la composición de concentrado total, de aproximadamente el 4 % en peso a aproximadamente el 30% en peso de la composición de concentrado total, y lo más preferiblemente en el rango de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso de la composición de concentrado total.

- 5 En una realización, los agentes quelantes preferidos incluyen ácido cítrico, GLDA, MGDA y ácido glutámico. Pero también se pueden usar otros agentes quelantes, incluyendo fosfatos, fosfonatos y aminoacetatos. En una realización opcional, no se usan fosfatos ni fosfonatos para el agente quelante.

- Los ejemplos de fosfatos incluyen ortofosfato de sodio, ortofosfato de potasio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, tripolifosfato de sodio (STPP) y hexametáfosfato de sodio. Los fosfonatos ejemplares incluyen ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido aminotrimetilen fosfónico, dietilentriaminopenta(ácido metileno fosfónico), ácido 10 1-hidroxietano-1,1-difosfónico $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$, aminotri (ácido metileno fosfónico) $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$, aminotri (metileno fosfonato), sal de sodio de 2-hidroxietiliminobis(ácido metileno fosfónico) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$, dietilentriaminopenta(ácido metileno fosfónico) $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$, dietilentriaminopenta(fosfonato de metileno)), sal de sodio $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$ ($x=7$), hexametilendiamina (fosfonato de tetrametileno), sal de potasio $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$ ($x=6$), bis (hexameten) triamina (ácido pentameten fosfónico) $(\text{HO}_2)\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_6\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$, y ácido fosforoso H_3PO_3 .

Los aminoacetatos ejemplares incluyen ácidos aminocarboxílicos tales como ácido N-hidroxietiliminodiacético, ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido N-hidroxietil-etilendiaminotriacético (HEDTA) y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

20 *Ingredientes funcionales adicionales*

- Otros ingredientes activos pueden usarse opcionalmente para mejorar la efectividad de las composiciones, incluyendo los detergentes ácidos de acuerdo con las realizaciones de la invención. Algunos ejemplos no limitativos de tales ingredientes funcionales adicionales pueden incluir: agentes anticorrosivos, enzimas, inhibidores de espuma, 25 espesantes, agentes antirredeposición, agentes antiaglomerantes, agentes antimicrobianos, agentes blanqueantes, catalizadores y otros ingredientes útiles para impartir una característica o funcionalidad deseada en la composición. Los siguientes describen algunos ejemplos de tales ingredientes.

- En una realización, el ingrediente funcional adicional (o combinación de ingredientes funcionales adicionales) comprende preferiblemente de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 60 % en peso de la composición de concentrado total, de aproximadamente un 0,0001 % en peso a aproximadamente un 60 % en peso 30 del composición de concentrado total, de aproximadamente un 0,1% en peso a aproximadamente un 60 % en peso de la composición de concentrado total, de aproximadamente un 0,5% en peso a aproximadamente un 40 % en peso de la composición de concentrado total, más preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 20% en peso de la composición de concentrado total.

Agentes Anticorrosión

- 35 La composición puede incluir opcionalmente un agente anticorrosión. Los agentes anticorrosión ayudan a prevenir ataques químicos, oxidación, decoloración y picaduras en máquinas lavavajillas y en las superficies de la vajilla. Los agentes anticorrosión preferidos incluyen sulfato de cobre, triazoles, triazinas, ésteres de sorbitán, gluconato, boratos, fosfonatos, ácidos fosfónicos, triazoles, aminas orgánicas, ésteres de sorbitán, derivados de ácido carboxílico, sarcosinatos, ésteres de fosfato, cinc, nitratos, cromo, componentes que contienen molibdato, y componentes que 40 contienen borato. Los ejemplos de fosfatos o ácidos fosfónicos están disponibles con el nombre Dequest (es decir, Dequest 2000, Dequest 2006, Dequest 2010, Dequest 2016, Dequest 2054, Dequest 2060 y Dequest 2066) de Solutia, Inc. de St. Louis, Mo. Los triazoles ejemplares están disponibles con el nombre Cobratec (es decir, Cobratec 100, Cobratec TT-50-S y Cobratec 99) de PMC Specialties Group, Inc. de Cincinnati, Ohio. Las aminas orgánicas ejemplares incluyen aminas alifáticas, aminas aromáticas, monoaminas, diaminas, triaminas, poliaminas y sus sales. 45 Las aminas ejemplares están disponibles con los nombres Amp (es decir, Amp-95) de Angus Chemical Company de Buffalo Grove, Ill. ; WGS (es decir, WGS-50) de Jacam Chemicals, LLC de Sterling, Kans. ; Duomeen (es decir, Duomeen O y Duomeen C) de Akzo Nobel Chemicals, Inc. de Chicago, Illinois; DeThox amine (Serie C y Serie T) de DeForest Enterprises, Inc. de Boca Raton, Fla. ; Serie Deriphath de Henkel Corp. de Ambler, Pa. ; y Maxhib (Serie AC) de Chemax, Inc. de Greenville, SC. Los ésteres de sorbitán ejemplares están disponibles con el nombre Calgene (serie 50 LA) de Calgene Chemical Inc. de Skokie, Ill. Los derivados de ácido carboxílico ejemplares están disponibles con el nombre Recor (es decir, Recor 12) de Ciba-Geigy Corp. de Tarrytown, NY. Los sarcosinatos ejemplares están disponibles con los nombres Hamposyl de Hampshire Chemical Corp. de Lexington, Mass.; y Sarkosyl de Ciba-Geigy Corp. de Tarrytown, NY

- 55 La composición incluye opcionalmente un agente anticorrosión para proporcionar un brillo mejorado a las porciones metálicas de una máquina lavavajillas. Cuando se incorpora un agente anticorrosión en la composición, se incluye preferiblemente en una cantidad de entre aproximadamente un 0,05 % en peso y aproximadamente un 5 % en peso, entre aproximadamente un 0,5 % en peso y aproximadamente un 4 % en peso y entre aproximadamente un 1 % en peso y aproximadamente un 3 % en peso.

Agentes Humectantes

- Las composiciones pueden incluir opcionalmente un agente humectante que puede aumentar la actividad superficial de la composición. El agente humectante puede seleccionarse de la lista de tensioactivos descritos en la presente memoria. Los agentes humectantes preferidos incluyen Triton CF 100 disponible en Dow Chemical, Abil 8852 disponible en Goldschmidt y SLF-18-45 disponible en BASF. El agente humectante está presente preferiblemente de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 0,5 % en peso a un 5 % en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso.

Enzimas

- La composición puede incluir opcionalmente una o más enzimas, que pueden proporcionar una actividad deseable para la eliminación de residuos a base de proteínas, a base de carbohidratos o a base de triglicéridos de sustratos tales como cubiertos, tazas y tazones, y ollas y sartenes. Las enzimas adecuadas pueden actuar degradando o alterando uno o más tipos de residuos de suciedad encontrados en una superficie, eliminando así los residuos o haciendo que los residuos sean más eliminables por un tensioactivo u otro componente de la composición de limpieza. Tanto la degradación como la alteración de los residuos de suciedad pueden mejorar la detergencia al reducir las fuerzas físico-químicas que unen el residuo a la superficie o a la tela que se está limpiando, es decir, el residuo se vuelve más soluble en agua. Por ejemplo, una o más proteasas pueden escindir estructuras complejas de proteínas macromoleculares presentes en los residuos de suciedad hasta moléculas de cadena corta más simples que, por sí mismas, se desprenden más fácilmente de las superficies, se solubilizan o se eliminan más fácilmente de otra forma con disoluciones deterativas que contienen dichas proteasas.

- Las enzimas adecuadas incluyen una proteasa, una amilasa, una lipasa, una gluconasa, una celulasa, una peroxidasa o una mezcla de las mismas de cualquier origen adecuado, tal como origen vegetal, animal, bacteriano, fúngico o de levadura. Las selecciones preferidas están influenciadas por factores tales como la actividad del pH y/o la estabilidad óptima, la termoestabilidad y la estabilidad de los detergentes activos, los coadyuvantes, y similares. A este respecto, se prefieren las enzimas bacterianas o fúngicas, tales como amilasas y proteasas bacterianas, y celulasas fúngicas. Preferiblemente, la enzima puede ser una proteasa, una lipasa, una amilasa o una combinación de las mismas.

Una referencia valiosa sobre enzimas es "Industrial Enzymes", Scott, D., en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª Edición, (editores Grayson, M. y Eckroth, D.) vol. 9, págs. 173-224, John Wiley & Sons, Nueva York, 1980, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Proteasa

- Una proteasa puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente, la proteasa se deriva de un microorganismo, tal como una levadura, un moho o una bacteria. Las proteasas preferidas incluyen serina proteasas activas a pH alcalino, preferiblemente derivadas de una cepa de *Bacillus* tal como *Bacillus subtilis* o *Bacillus licheniformis*; estas proteasas preferidas incluyen subtilisinas nativas y recombinantes. La proteasa puede purificarse o ser un componente de un extracto microbiano, y puede ser de tipo salvaje o variante (ya sea química o recombinante). Los ejemplos de enzimas proteolíticas incluyen (con nombres comerciales) Savinase®; una proteasa derivada del tipo *Bacillus lentus*, tal como Maxacal®, Opticlean®, Durazym® y Properase®; una proteasa derivada de *Bacillus licheniformis*, tal como Alcalase® y Maxatase®; y una proteasa derivada de *Bacillus amyloliquefaciens*, tal como Primase®. Las enzimas proteasas preferidas disponibles comercialmente incluyen las vendidas con los nombres comerciales Alcalase®, Savinase®, Primase®, Durazym® o Esperase® por Novo Industries A/S (Dinamarca); las vendidas con los nombres comerciales Maxatase®, Maxacal® o Maxapem® por Gist-Brocades (Países Bajos); las vendidas con los nombres comerciales Purafect®, Purafect OX y Properase por Genencor International; las vendidas con los nombres comerciales Opticlean® u Optimase® por Solvay Enzymes; y similares. También se puede usar una mezcla de tales proteasas. Por ejemplo, Purafect® es una proteasa alcalina preferida (una subtilisina) que tiene aplicación en programas de limpieza a temperaturas más bajas, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 65 °C, mientras que Esperase® es una proteasa alcalina de elección para disoluciones detergentes de temperatura más alta, de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 85 °C. Las proteasas deterativas adecuadas se describen en publicaciones de patentes que incluyen: GB 1.243.784, WO 9203529 A (sistema de enzima/inhibidor), WO 9318140 A y WO 9425583 (proteasa recombinante similar a la tripsina) de Novo; WO 9510591 A, WO 9507791 (una proteasa que tiene una adsorción disminuida y una hidrólisis aumentada), WO 95/30010, WO 95/30011, WO 95/29979, de Procter & Gamble; WO 95/10615 (subtilisina de *Bacillus amyloliquefaciens*) de Genencor International; EP 130.756 A (proteasa A); EP 303.761 A (proteasa B); y EP 130.756 A. Una proteasa variante es preferiblemente al menos un 80 % homóloga, preferiblemente tiene al menos un 80 % de identidad de secuencia, con las secuencias de aminoácidos de las proteasas en estas referencias.

- Naturalmente, se pueden usar mezclas de diferentes enzimas proteolíticas. Si bien se han descrito varias enzimas específicas anteriormente, debe entenderse que puede usarse cualquier proteasa que pueda conferir la actividad proteolítica deseada a la composición. Si bien las cantidades reales de proteasa pueden variarse para proporcionar la actividad deseada, la proteasa está presente preferiblemente de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un

3 % en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente un 2 % en peso de enzima disponible comercialmente. Las enzimas típicas disponibles comercialmente incluyen aproximadamente un 5-10 % de la proteasa enzimática activa.

Amilasa

- 5 Una amilasa puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente, la amilasa se deriva de un microorganismo, tal como una levadura, un moho o una bacteria. Las amilasas preferidas incluyen las derivadas de un *Bacillus*, tal como *B. licheniformis*, *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* o *B. stearothermophilus*. La amilasa puede purificarse o ser un componente de un extracto microbiano, y puede ser de tipo salvaje o variante (ya sea química o recombinante), preferiblemente una variante que sea más estable en condiciones de lavado o de remojo previo que una amilasa de tipo salvaje.
- 10 Los ejemplos de enzimas amilasas que pueden emplearse incluyen las vendidas con el nombre comercial Rapidase por Gist-Brocades® (Países Bajos); las vendidas con los nombres comerciales Termamyl®, Fungamyl® o Duramyl® por Novo; Puras-tar STL o Purastar OXAM por Genencor; y similares. Las enzimas amilasas disponibles comercialmente preferidas incluyen la amilasa variante con estabilidad mejorada vendida con el nombre comercial Duramyl® por Novo. También se puede usar una mezcla de amilasas.
- 15 Las amilasas adecuadas incluyen: I-amilasas descritas en WO 95/26397, PCT/DK96/00056 y GB 1.296.839 de Novo; y las amilasas con estabilidad mejorada descritas en J. Biol. Chem., 260 (11): 6518-6521 (1985); WO 9510603 A, WO 9509909 A y WO 9402597 de Novo; referencias descritas en WO 9402597; y WO 9418314 de Genencor International. Una I-amilasa variante es preferiblemente al menos un 80 % homóloga, preferiblemente tiene al menos un 80 % de identidad de secuencia, con las secuencias de aminoácidos de las proteínas de estas referencias. Cada una de las referencias citadas en la presente memoria se incorpora por referencia en su totalidad.
- 20

Naturalmente, se pueden usar mezclas de diferentes enzimas amilasas. Si bien se han descrito varias enzimas específicas anteriormente, debe entenderse que puede usarse cualquier amilasa que pueda conferir la actividad de amilasa deseada a la composición. Si bien la cantidad real de amilasas se puede variar para proporcionar la actividad deseada, la amilasa está presente preferiblemente de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente un 2 % en peso de enzima disponible comercialmente. Las enzimas típicas disponibles comercialmente incluyen aproximadamente un 0,25 a aproximadamente un 5 % de amilasa activa.

25

Celulasas

- 30 Una celulasa adecuada puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente, la celulasa se deriva de un microorganismo, tal como un hongo o una bacteria. Las celulasas preferidas incluyen las derivadas de un hongo, tal como *Humicola insolens*, la cepa *Humicola* DSM1800, o un hongo productor de celulasa 212 que pertenece al género *Aeromonas* y las extraídas del hepatopáncreas de un molusco marino, *Dolabella Auricula* Solander. La celulasa puede purificarse o ser un componente de un extracto, y puede ser de tipo salvaje o variante (ya sea química o recombinante).
- 35 Los ejemplos de enzimas celulasas que pueden emplearse incluyen los vendidos con los nombres comerciales Carezyme® o Celluzyme® por Novo, o Cellulase por Genencor; y similares. También se puede usar una mezcla de celulasas. Las celulasas adecuadas se describen en documentos de patente que incluyen: Patente de EE. UU. No. 4.435.307, GB-A-2.075.028, GB-A-2.095.275, DE-OS-2.247.832, WO 9117243 y WO 9414951 A (celulasas estabilizadas) de Novo, cada referencia incorporada en la presente memoria por referencia en su totalidad.
- 40 Naturalmente, se pueden usar mezclas de diferentes enzimas celulasas. Si bien se han descrito anteriormente varias enzimas específicas, debe entenderse que puede usarse cualquier celulasa que pueda conferir la actividad celulasa deseada a la composición. Si bien la cantidad real de celulosa se puede variar para proporcionar la actividad deseada, la celulosa está presente preferiblemente de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso, y lo más preferiblemente un 2 % en peso de enzima disponible comercialmente. Las enzimas típicas disponibles comercialmente incluyen aproximadamente un 5-10 % de enzima celulasa activa.
- 45

Lipasas

- 50 Una lipasa adecuada puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente, la lipasa se deriva de un microorganismo, tal como un hongo o una bacteria. Las lipasas preferidas incluyen las derivadas de una *Pseudomonas*, tal como *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, o de una *Humicola*, tal como *Humicola lanuginosa* (típicamente producida de forma recombinante en *Aspergillus oryzae*). La lipasa puede purificarse o ser un componente de un extracto, ya sea de tipo salvaje o variante (ya sea química o recombinante).
- Los ejemplos de enzimas lipasas incluyen los vendidos con los nombres comerciales Lipase P "Amano" o "Amano-P" por Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japón o con el nombre comercial Lipolase® por Novo, y similares. Otras lipasas disponibles comercialmente incluyen Amano-CES, lipasas derivadas de *Chromobacter viscosum*, p. ej., *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 de Toyo Jozo Co., Tagata, Japón; lipasas de *Chromobacter*
- 55

viscosum de U.S. Biochemical Corp., U.S.A. y Disoynth Co., y lipasas derivadas de *Pseudomonas gladioli* o de *Humicola lanuginosa*.

- Una lipasa preferida se vende con el nombre comercial Lipolase® por Novo. Las lipasas adecuadas se describen en los documentos de patente, que se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad, incluyendo: WO 9414951 A (lipasas estabilizadas) de Novo, WO 9205249, RD 94359044, GB 1.372.034, Solicitud de Patente Japonesa 53.20487, depositada el 24 de febrero de 1978 de Amano Pharmaceutical Co. Ltd., y EP 341.947.

- Naturalmente, se pueden usar mezclas de diferentes enzimas lipasas. Si bien se han descrito anteriormente varias enzimas específicas, debe entenderse que puede usarse cualquier lipasa que pueda conferir la actividad lipasa deseada a la composición. Si bien la cantidad real de lipasa se puede variar para proporcionar la actividad deseada, la lipasa está presente preferiblemente de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente un 2 % en peso de enzima disponible comercialmente. Las enzimas típicas disponibles comercialmente incluyen aproximadamente un 5-10 % de enzima lipasa activa.

Enzimas Adicionales

- Las enzimas adicionales adecuadas incluyen una cutinasa, una peroxidasa, una gluconasa y similares. Las enzimas cutinasas adecuadas se describen en WO 8809367 A de Genencor. Las peroxidasas conocidas incluyen peroxidasa de rábano picante, ligninasa y haloperoxidasas tales como cloro o bromo-peroxidasa. Las peroxidasas adecuadas se describen en WO 89099813 A y WO 8909813 A de Novo. Las enzimas peroxidasas se pueden usar en combinación con fuentes de oxígeno, p. ej., percarbonato, perborato, peróxido de hidrógeno y similares. Se describen enzimas adicionales en WO 9307263 A y WO 9307260 A de Genencor International, WO 8908694 A de Novo y la Patente de EE. UU. No. 3.553.139 de McCarty et al., Patente de EE. UU. No. 4.101.457 de Place et al., Patente de EE. UU. No. 4.507.219 de Hughes y Patente de EE. UU. No. 4.261.868 de Hora et al. Cada una de las referencias que describen enzimas adicionales adecuadas se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

- Una enzima adicional, tal como una cutinasa o una peroxidasa, puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente, la enzima se deriva de un microorganismo. La enzima puede purificarse o ser un componente de un extracto, y puede ser de tipo salvaje o variante (ya sea química o recombinante).

- Naturalmente, se pueden incorporar mezclas de diferentes enzimas adicionales. Si bien se han descrito varias enzimas específicas anteriormente, debe entenderse que puede usarse cualquier enzima adicional que pueda conferir la actividad enzimática deseada a la composición. Si bien la cantidad real de enzima adicional, tal como cutinasa o peroxidasa, se puede variar para proporcionar la actividad deseada, la enzima es preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente un 2 % en peso de enzima disponible comercialmente. Las enzimas típicas disponibles comercialmente incluyen aproximadamente un 5-10 % de enzima activa.

Inhibidores de la Espumación

- Se puede incluir opcionalmente un inhibidor de la espumación para reducir la estabilidad de cualquier espuma que se forme. Los ejemplos de inhibidores de la espumación incluyen compuestos de silicona tales como sílice dispersada en polidimetilsiloxano, amidas grasas, ceras de hidrocarburos, ácidos grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos, jabones de ácidos grasos, etoxilatos, aceites minerales, ésteres de polietilenglicol, copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno, ésteres de fosfato de alquilo tales como fosfato de monoestearilo, y similares. Se puede encontrar una discusión de los inhibidores de la espumación, 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., cuyas descripciones se incorporan por referencia en la presente memoria en su totalidad. La composición puede incluir de aproximadamente un 0,0001 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso y más preferiblemente de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso del inhibidor de la espumación.

Espesantes

- La composición puede incluir opcionalmente un espesante para que la composición sea un líquido viscoso, gel o semisólido. El espesante puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los espesantes se pueden dividir en espesantes orgánicos e inorgánicos. De los espesantes orgánicos hay (1) espesantes celulósicos y sus derivados, (2) gomas naturales, (3) acrilatos, (4) almidones, (5) estearatos y (6) alcoholes de ácidos grasos. De los espesantes inorgánicos hay (7) arcillas y (8) sales.

- Algunos ejemplos no limitativos de espesantes celulósicos incluyen carboximetil hidroxietilcelulosa, celulosa, hidroxibutil metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropil metil celulosa, metilcelulosa, celulosa microcristalina, sulfato de celulosa sódica y similares. Algunos ejemplos no limitativos de gomas naturales incluyen acacia, carragenano de calcio, guar, gelatina, goma de guar, hidroxipropil guar, goma de karaya, algas, goma de algarroba, pectina, carragenina de sodio, goma de tragacanto, goma de xantano y similares. Algunos ejemplos no limitativos de acrilatos incluyen poliacrilato de aluminio y potasio, copolímero de acrilato de sodio/alcohol vinílico, polimetacrilato de sodio y similares. Algunos ejemplos no limitativos de almidones incluyen harina de avena, almidón

de patata, harina de trigo, almidón de trigo y similares. Algunos ejemplos no limitativos de estearatos incluyen el copolímero de metoxi PEG-22/dodeciliglicol, PEG-2M, PEG-5M y similares. Algunos ejemplos no limitativos de alcoholes de ácidos grasos incluyen alcohol caprílico, alcohol cetearílico, alcohol laurílico, alcohol oleílico, alcohol de almendra de palma y similares. Algunos ejemplos no limitativos de arcillas incluyen bentonita, silicato de aluminio y magnesio, trisilicato de magnesio, bentonita de estearalconio, silicato de aluminio de magnesio y trometamina, y similares. Algunos ejemplos no limitativos de sales incluyen cloruro de calcio, cloruro de sodio, sulfato de sodio, cloruro de amonio y similares. Algunos ejemplos no limitativos de espesantes que espesan las porciones no acuosas incluyen ceras tales como cera de candelilla, cera de carnauba, cera de abejas y similares, aceites, aceites vegetales y aceites animales, y similares.

- 5
- 10 La composición puede contener un espesante o una mezcla de dos o más espesantes. La cantidad de espesante presente en la composición depende de la viscosidad deseada de la composición. La composición tiene preferiblemente una viscosidad de aproximadamente 100 a aproximadamente 15.000 centipoise, de aproximadamente 150 a aproximadamente 10.000 centipoise, y de aproximadamente 200 a aproximadamente 5.000 centipoise, según se determina usando un viscosímetro rotacional Brookfield DV-II + usando el husillo # 21 a 20 rpm a 21 °C (70 °F).
- 15 En consecuencia, para lograr las viscosidades preferidas, el espesante puede estar presente en la composición en una cantidad de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso de la composición total, de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, y de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de la composición total.

Agentes Antirredeposición

- 20 Una composición también puede incluir un agente 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 antirredeposición adecuados incluyen amidas de ácidos grasos, ésteres de fosfato complejos, copolímeros de anhídrido maleico de estireno y derivados celulósicos tales como hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa y similares. La composición puede incluir de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso y más preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de un agente antirredeposición.
- 25

Agentes Anti-deterioro cáustico

- La composición también puede incluir opcionalmente un agente anti-deterioro cáustico capaz de prevenir el deterioro cáustico en vidrio. Los ejemplos de agentes anti-deterioro cáustico adecuados incluyen la adición de iones metálicos a la composición, tales como cinc, cloruro de cinc, gluconato de cinc, aluminio y berilio. La composición incluye preferiblemente de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 7 % en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de un agente anti-deterioro cáustico.
- 30

Agente Antimicrobiano

- 35 Las composiciones pueden incluir opcionalmente un agente antimicrobiano o conservante. Los agentes antimicrobianos son composiciones químicas que se pueden usar en la composición para prevenir la contaminación microbiana y el deterioro de los sistemas de materiales, superficies, etc de productos comerciales. Generalmente, 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, analidas, compuestos de organoazufre y azufre-nitrógeno y compuestos misceláneos. 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 proporción sustancial de la población microbiana.
- 40

- Tal y como se usa en la presente memoria, los términos "microbios" y "microorganismos" típicamente se refieren principalmente a microorganismos bacteriano y fúngicos. En uso, los agentes antimicrobianos se forman en el producto final que cuando se diluye y se dispensa usando una corriente acuosa forma una composición desinfectante o sanitizante acuosa que puede ponerse en contacto con una variedad de superficies, lo que produce la prevención del crecimiento o la muerte de una proporción sustancial de la población microbiana.
- 45

- Los agentes antimicrobianos comunes que se pueden usar incluyen antimicrobianos fenólicos tales como pentaclorofenol, ortofenilfenol; los agentes antibacterianos que contienen halógeno que pueden usarse incluyen tricloroisocianurato de sodio, dicloroisocianurato de sodio (anhidro o dihidrato), complejos de yodo-poli(vinilpirrolidinona), compuestos de bromo tales como 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol; agentes antimicrobianos cuaternarios tales como cloruro de benzalconio, cloruro de cetilpiridinio; composiciones antimicrobianas que contienen aminas y nitro tales como hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina, ditiocarbamatos tales como dimetilditiocarbamato de sodio, y una variedad de otros materiales conocidos en la técnica por sus propiedades microbianas. Los agentes antimicrobianos pueden encapsularse para mejorar la estabilidad y/o reducir la reactividad con otros materiales en la composición detergente.
- 50
- 55

Cuando se incorpora un agente antimicrobiano o conservante en la composición, se incluye preferiblemente en una

cantidad de entre aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso, entre aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso, y entre aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 1,0 % en peso.

Agente Blanqueador

- 5 La composición ácida puede incluir opcionalmente un agente blanqueador. Los agentes blanqueadores incluyen compuestos blanqueadores capaces de liberar una especie halógena activa, tal como Cl_2 , Br_2 , $-\text{OCl}^-$ y/o $-\text{OBr}^-$, bajo condiciones que se encuentran típicamente durante el proceso de limpieza. Los agentes blanqueadores adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que contienen cloro, tales como un cloro, un hipoclorito, cloramina. Los compuestos que liberan halógeno preferidos incluyen los dicloroisocianuratos de metales alcalinos, fosfato de trisodio clorado, los
- 10 hipocloritos de metales alcalinos, monoclорamina y dicloroamina, y similares. Las fuentes de blanqueador encapsuladas también se pueden usar para aumentar la estabilidad de la fuente de blanqueador en la composición (véase, 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 un peróxido o fuente de oxígeno activo tal como un peróxido de hidrógeno, perboratos, peroxihidrato de carbonato sódico, peroxihidratos de fosfato,
- 15 permonosulfato potásico y perborato sódico mono y tetrahidrato, con y sin activadores tales como tetraacetiltilen diamina, y similares.

Una composición limpiadora puede incluir una cantidad menor pero efectiva de un agente blanqueador, preferiblemente de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 6 % en peso.

Catalizador

- Las composiciones ácidas pueden incluir opcionalmente un catalizador capaz de reaccionar con otro material en la composición ácida o en otra composición usada en la máquina lavavajillas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición ácida puede usarse en un método de lavado de vajilla donde el método incluye una composición ácida y una composición alcalina, y la composición ácida incluye un catalizador y la composición alcalina incluye algo con lo
- 25 que el catalizador reacciona, tal como una fuente de oxígeno, de modo que cuando la composición alcalina y la composición ácida interactúan dentro de la máquina lavavajillas, reaccionan. Una reacción podría ser la producción de gas oxígeno in situ y en el residuo ubicado en un artículo que se va a limpiar dentro de la máquina lavavajillas. Lo contrario también podría ser cierto, donde la composición alcalina incluye un catalizador y la composición ácida incluye algo con lo que el catalizador reacciona, tal como un agente blanqueador o una fuente de oxígeno.
- 30 Los catalizadores ejemplares incluyen, pero no están limitados a, complejos de metales de transición, halógenos, etanolaminas, carbonatos y bicarbonatos, sales de yoduro, sales de hipoclorito, enzimas catalasas, bisulfitos, tiosulfato y luz UV. Los complejos de metales de transición ejemplares pueden ser composiciones que incluyen un metal de transición tal como estaño, plomo, manganeso, molibdeno, cromo, cobre, hierro, cobalto y mezclas de los mismos. Los halógenos ejemplares incluyen flúor, cloro, bromo y yodo.

Métodos de uso de las composiciones ácidas

La descripción también se refiere a métodos para usar las composiciones ácidas.

Composiciones ácidas de enjuague

- En algunas realizaciones, el método incluye dispensar la composición ácida a través del brazo de enjuague de la máquina lavavajillas y luego dispensar un abrillantador a través del mismo brazo de enjuague. En este método, una
- 40 porción de la composición ácida permanece en el brazo de enjuague como producto residual. Esta composición ácida residual se combina con el abrillantador cuando se dispensa el abrillantador a través del mismo brazo de enjuague. La combinación del abrillantador y la composición ácida residual reduce el pH del abrillantador y lo hace más efectivo para eliminar los residuos de los artículos en el enjuague final.

- En una realización, la composición ácida residual reduce el pH de la composición de abrillantador durante un período de tiempo en al menos aproximadamente 0,5 unidades de pH, preferiblemente al menos aproximadamente 1 unidad de pH, o más preferiblemente al menos aproximadamente 1,5 unidades de pH o más en comparación con la composición de abrillantador sola. En un aspecto de la invención, la composición ácida residual reduce el pH de la composición de abrillantador durante un breve período de tiempo, tal como un segundo o unos segundos en al menos
- 45 aproximadamente 0,5 unidades de pH, preferiblemente al menos aproximadamente 1 unidad de pH, o más preferiblemente al menos aproximadamente 1,5 unidades de pH o más en comparación con la composición de abrillantador sola. En aspectos adicionales de la invención, el pH de la composición de abrillantador se reduce durante un período de tiempo más largo, tal como de unos pocos segundos a un minuto, o de unos pocos minutos o más. El resultado es especialmente notable cuando se aplica un detergente alcalino al artículo en la máquina lavavajillas entre la composición ácida y el abrillantador. Cuando se aplica un detergente alcalino antes del abrillantador ácido, se
- 50 aplicaría a través de un brazo diferente de la máquina lavavajillas, tal como el brazo de lavado. Esto permite que la composición ácida permanezca en el brazo de enjuague para combinarse con el abrillantador. En las diversas realizaciones, se puede aplicar una variedad de etapas entre la aplicación de la composición ácida y el abrillantador,
- 55

siempre que la composición ácida sea el último componente inyectado en el brazo de enjuague antes del enjuague final (p. ej., empleando el abrillantador).

Dispensar la composición ácida a través del brazo de enjuague y posteriormente pulverizar el agua de enjuague final con el mismo brazo de enjuague es la forma preferida de bajar el pH en el enjuague final, pero se entiende que el efecto se puede lograr de otras maneras. Por ejemplo, la composición ácida podría bombearse simultáneamente con el agua de enjuague final. La composición ácida también podría inyectarse durante el primer o segundo o podría inyectarse durante toda la etapa de enjuague final. Asimismo, la composición ácida, y no el agua, podría bombearse en el brazo de enjuague. O bien, se puede completar un breve suministro de composición ácida en el brazo de enjuague justo antes de la etapa de enjuague final.

En una realización adicional, los métodos de la invención también pueden incluir la etapa de pulverizar la composición ácida simultáneamente durante un período de tiempo, que incluye un período de tiempo muy breve (es decir, unos pocos segundos) con una aplicación final de agua de enjuague. Según la realización, incluso una pulverización simultánea muy breve de la composición ácida y el agua de enjuague provoca que el ácido residual adicional en la etapa de enjuague final reduzca beneficiosamente el pH.

En otra realización adicional, los métodos de la invención también pueden incluir la etapa de inyectar la composición ácida durante un período de tiempo, que incluye un período de tiempo muy breve (es decir, un segundo o más) antes de la aplicación final de agua de enjuague. Según la realización, incluso una inyección muy breve de la composición ácida antes de la aplicación del agua de enjuague final causa que el ácido residual adicional en la etapa de enjuague final reduzca beneficiosamente el pH.

De manera beneficiosa, el uso de la composición ácida como un abrillantador reduce la necesidad de coadyuvantes o agentes quelantes en las composiciones de limpieza, ya que la etapa de enjuague ácido realiza varias funciones de coadyuvante. En otro aspecto, se obtienen resultados superiores al incluir una pequeña cantidad de agente quelante en la etapa de enjuague ácido (por ejemplo, en la composición ácida). En un aspecto, se usa un quelante adecuado en combinación con la composición ácida, que incluye, por ejemplo, ácido cítrico, ácido glutámico, ácido diacético (GLDA) y ácido metilglucindiacético (MGDA).

Según una realización, la aplicación de un abrillantador más ácido después de la etapa alcalina mejora la eliminación de residuos en artículos, especialmente artículos de vidrio y artículos oscuros o superficies cerámicas. Sorprendentemente, el ácido residual mejora la efectividad del enjuague final, incluso cuando hay una etapa de lavado alcalino entre la etapa ácida y la etapa de enjuague final. Sin limitarse a una teoría particular de la invención, en un aspecto, el ácido residual en el sistema de enjuague proporciona una neutralización superior y un posterior enjuague final de alcalinidad de los platos.

De manera beneficiosa, la mejora de la eliminación de residuos permite a una máquina lavavajillas usar menos agua y/o energía en la etapa final de enjuague. Por ejemplo, un lavavajillas de puerta usa normalmente una pulverización de agua de 15 a 23 litros (4 a 6 galones) por minuto en la pulverización de enjuague final. La inclusión de la composición ácida en el enjuague final permite que la pulverización de agua en una máquina de puerta se reduzca a aproximadamente 8 a 11 litros (2 a 3 galones) por minuto. Del mismo modo, una máquina lavavajillas de puerta generalmente pulveriza agua en el enjuague final durante aproximadamente 9 a 12 segundos. La inclusión de la composición ácida en el enjuague final permite que la duración del enjuague final se reduzca a aproximadamente 4 a 6 segundos, o aproximadamente la mitad del tiempo regular. Además, como el agua de enjuague final de una máquina lavavajillas institucional convencional es de aproximadamente 82 °C (180 °F), es el factor de consumo de energía más grande en todo el proceso del lavado de platos. Por lo tanto, la reducción del volumen de agua reduce aún más significativamente la cantidad de energía requerida para calentar el agua de enjuague.

Según una realización, además de reducir el uso de agua y energía, la terminación del ciclo de la máquina lavavajillas con una composición ácida reduce la escala de dureza del agua y los depósitos en la máquina, así como en los artículos, especialmente los artículos de vidrio. En particular, el rendimiento mejorado de enjuague elimina las rayas alcalinas en la vajilla, incluyendo, por ejemplo, en los artículos de vidrio.

Composiciones Ácidas

En algunas realizaciones, el método incluye insertar la composición ácida en un dispensador en o asociado con una máquina lavavajillas, formar una disolución con la composición y el agua, poner en contacto un residuo en un artículo en el lavavajillas con la disolución, eliminar el residuo y enjuagar el artículo.

En otra realización, el método de la presente invención implica el uso de las etapas de proporcionar una composición detergente ácida que comprende un tensioactivo y uno o más ácidos descritos en la presente memoria en esta descripción de la invención, que incluye, por ejemplo, uno o más ácidos seleccionados del grupo que consiste en sulfato de urea, ácido cítrico y combinaciones de los mismos, insertar la composición en un dispensador en o asociado con una máquina lavavajillas, formar una disolución de lavado con la composición y el agua, poner en contacto un residuo en un artículo en la máquina lavavajillas con la disolución lavadora, eliminar el residuo, y enjuagar el artículo.

De manera beneficiosa, los métodos de la invención que emplean una composición ácida y/o una etapa de enjuague

ácido dentro de las aplicaciones de lavado de utensilios con álcali/ácido alternativas, tal como se describe en la Patente de EE. UU. No. 8.092.613, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Esto proporciona una serie de beneficios, que incluyen: reducir el pH y así atacar los residuos (p. ej., café, té y almidón) que son susceptibles de descomponerse a pH bajo; proporcionar una mayor magnitud de choque de pH dentro de un sistema (p. ej., cambiar de pH alto a pH bajo en lugar de solo el pH ácido alcanzado); proporcionar poder quelante de las composiciones ácidas para ayudar en la suspensión y unión de residuos y compuestos relacionados con la dureza del agua; proporcionar propiedades de eliminación de residuos del ácido y las especies formadas cuando el ácido se neutraliza (es decir, combinado con la alcalinidad); y minimizar la neutralización del tanque de lavado alcalino.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones ácidas de la invención cuando se usan en los métodos descritos en la presente memoria son eficaces para eliminar todo tipo de residuos de los artículos en una máquina lavavajillas, incluidos los residuos hidrófobos. Sorprendentemente, se encontró que cuando se usa sulfato de urea, ácido cítrico o una combinación de ambos, se logra un rendimiento de limpieza sustancialmente similar al de los fosfatos (o ácido fosfórico). Esto es sorprendente, ya que se pensaba que el rendimiento de la limpieza se optimizaba por el pH del limpiador ácido, en lugar de por el tipo particular de ácido usado.

En algunas realizaciones, la composición ácida es una composición 2 en 1 en donde la composición es tanto el detergente como el abrillantador, y el método incluye insertar la composición ácida en un dispensador en o asociado con una máquina lavavajillas, formar una disolución de lavado con la composición y el agua, poner en contacto un residuo en un artículo en la máquina lavavajillas con la disolución de lavado, eliminar el residuo, formar una disolución de enjuague con la composición y el agua, y poner en contacto el artículo en la máquina lavavajillas con la disolución de enjuague.

En algunas realizaciones, la composición ácida es una composición 3 en 1, en donde la composición es el detergente, sanitizante y abrillantador, y el método incluye insertar la composición ácida en un dispensador en o asociado con una máquina lavavajillas, formar una disolución de lavado con la composición y el agua, poner en contacto un residuo en un artículo en la máquina lavavajillas con la disolución de lavado, eliminar el residuo, formar una disolución sanitizante con la composición y el agua, poner en contacto el artículo en la máquina lavavajillas con la disolución sanitizante, formar una disolución de enjuague con la composición y el agua, poner en contacto el artículo con la disolución de enjuague.

En algunas realizaciones, la composición ácida (ya sea una composición 2 en 1 o una composición 3 en 1) genera más de una disolución de uso ácido para la limpieza. En una realización, la primera y segunda disoluciones de uso ácido tienen las mismas concentraciones de ácido y tensioactivo. En un aspecto, la concentración de ácido y tensioactivo en una disolución de uso puede comprender de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 4.000 ppm de ácido y de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 ppm de tensioactivo. En una realización alternativa, la primera y segunda disoluciones de uso ácido tienen diferentes concentraciones de ácido y tensioactivo.

El uso de las composiciones ácidas (incluida una composición 2 en 1 o 3 en 1) para generar más de una disolución de uso ácido para la limpieza permite beneficiosamente el uso de una cantidad mucho más pequeña de tensioactivo, que aún se necesita para lograr un rendimiento óptimo de abrillantador. En un beneficio adicional de este aspecto de la invención, la composición ácida forma un producto ácido y abrillantador único, versátil, de doble propósito que puede usarse en una amplia gama, es altamente eficaz, no corrosivo y sin desechos. Por ejemplo, la composición ácida permite el uso del producto ácido a un alto nivel en la etapa ácida para lograr los excelentes resultados de limpieza requeridos. Sorprendentemente y beneficiosamente, el mismo producto de ácido único se puede usar en la etapa de enjuague final a un nivel mucho más bajo, aún proporcionando excelentes resultados de manchado, filmación y laminado.

En algunas realizaciones, el método se refiere a la eliminación de residuos de artículos en una máquina lavavajillas usando al menos una primera etapa alcalina, una primera etapa ácida y una segunda etapa alcalina. En una realización, el método puede incluir etapas alcalinas y ácidas adicionales, tal como se describe en la Patente de EE. UU. No. 8.092.613, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. En esta realización, las etapas alcalinas y ácidas adicionales se alternan preferiblemente para proporcionar un patrón alcalino-ácido-alcalino-ácido-alcalino. Si bien se entiende que el método puede incluir tantas etapas alcalinas y ácidas como se desee, el método incluye preferiblemente al menos tres etapas, y no más de ocho etapas.

En otra realización, el método puede incluir pausas entre las etapas alcalinas y ácidas. Por ejemplo, el método puede proceder de acuerdo con lo siguiente: primera etapa alcalina, primera pausa, primera etapa ácida, segunda pausa, segunda etapa alcalina, tercera pausa, etc. Durante una pausa, no se aplica más agente de limpieza a la vajilla y se permite que el agente de limpieza existente permanezca en la vajilla durante un período de tiempo.

En otra realización más, el método puede incluir enjuagues. Por ejemplo, el método puede proceder de acuerdo con lo siguiente: primera etapa alcalina, primera etapa ácida, segunda etapa alcalina, enjuague. Alternativamente, el método puede proceder de acuerdo con lo siguiente: primera etapa alcalina, primera pausa, primera etapa ácida, segunda pausa, segunda etapa alcalina, tercera pausa, enjuague.

Finalmente, el método puede incluir una etapa de prelavado opcional antes de la primera etapa alcalina.

En algunas realizaciones, el método implica proporcionar los componentes individuales de la composición ácida por separado y mezclar los componentes individuales in situ con agua para formar una disolución deseada tal como una disolución de lavado, una solución sanitizante o una disolución de enjuague.

5 En algunas realizaciones, el método implica proporcionar una serie de composiciones de limpieza juntas en un paquete, en donde algunas de las composiciones de limpieza son composiciones ácidas, y algunas de las composiciones de limpieza son composiciones alcalinas. En esta realización, un usuario limpiaría artículos en una máquina lavavajillas durante un período de tiempo usando una composición alcalina, y luego el usuario cambiaría a las composiciones ácidas.

10 El tiempo para cada etapa en el método puede variar dependiendo de la máquina lavavajillas, por ejemplo, si la máquina lavavajillas es una máquina lavavajillas de consumo o una máquina lavavajillas institucional. El tiempo requerido para una etapa de limpieza en máquinas lavavajillas de consumo es típicamente de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 60 minutos. El tiempo requerido para el ciclo de limpieza en una máquina lavavajillas institucional estadounidense o asiática es típicamente de aproximadamente 45 segundos a aproximadamente 2 minutos, dependiendo del tipo de máquina. Cada etapa del método dura preferiblemente de aproximadamente 2
15 segundos a aproximadamente 30 minutos.

La temperatura de las disoluciones de limpieza en cada etapa también puede variar dependiendo de la máquina lavavajillas, por ejemplo, si la máquina lavavajillas es una máquina lavavajillas de consumo o una máquina lavavajillas institucional. La temperatura de la disolución de limpieza en una máquina lavavajillas de consumo es típicamente de aproximadamente 43 °C (110 °F) a aproximadamente 66 °C (150 °F) con un aclarado a hasta aproximadamente 71 °C
20 (160 °F). La temperatura de la disolución de limpieza en una máquina lavavajillas institucional de alta temperatura en los EE. UU. es aproximadamente típicamente de aproximadamente 66 °C (150 °F) a aproximadamente 74 °C (165 °F) con un enjuague de aproximadamente 82 °C (180 °F) a aproximadamente 91 °C (195 °F). La temperatura en una máquina lavavajillas institucional de baja temperatura en los EE.UU. es típicamente de aproximadamente 49 °C (120 °F) a aproximadamente 60 °C (140 °F). Las máquinas lavavajillas de baja temperatura normalmente incluyen al menos
25 un enjuague de treinta segundos con una disolución sanitizante. La temperatura en una máquina lavavajillas institucional de alta temperatura en Asia es típicamente de aproximadamente 55 °C (131 °F) a aproximadamente 58 °C (136 °F) con un enjuague final a 82 °C (180 °F).

La temperatura de las disoluciones de limpieza es preferiblemente de aproximadamente 35 °C (95 °F) a aproximadamente 80 °C (176 °F).

30 Al llevar a cabo el método, la composición ácida puede insertarse en un dispensador de una máquina lavavajillas. El dispensador puede seleccionarse de una variedad de dispensadores diferentes dependiendo de la forma física de la composición. Por ejemplo, se puede dispensar una composición líquida usando una bomba, ya sea peristáltica o de fuelle, por ejemplo, inyección de jeringa/émbolo, alimentación por gravedad, alimentación por sifón, aspiradores, dosis unitarias, por ejemplo, usando un paquete soluble en agua tal como alcohol polivinílico, o una bolsa de aluminio, evacuación de una cámara presurizada o difusión a través de una membrana o superficie permeable. Si la composición
35 es un gel o un líquido espeso, se puede dispensar usando una bomba como una bomba peristáltica o de fuelle, inyección de jeringa/émbolo, pistola de calafateo, dosis unitaria, por ejemplo, usando un paquete soluble en agua tal como alcohol polivinílico o una bolsa de aluminio, evacuación de una cámara presurizada o difusión a través de una membrana o superficie permeable. Finalmente, si la composición es sólida o en polvo, la composición se puede
40 dispensar usando un aerosol, inundación, barrena, agitador, dispensador tipo tableta, dosis unitaria usando un paquete soluble en agua tal como alcohol polivinílico o bolsa de aluminio, o difusión a través de una membrana o superficie permeable. El dispensador también puede ser un dispensador doble en el que un componente, como el componente ácido, se dispensa en un lado y otro componente, tal como el agente tensioactivo o antimicrobiano, se dispensa en el otro lado. Estos dispensadores ejemplares pueden estar ubicados en o asociados con una variedad de máquinas
45 lavavajillas, incluidos los lavavajillas empotrados, lavadora de bar, máquinas de puertas, máquinas transportadoras o máquinas de vuelo. El dispensador puede estar ubicado en el interior de la máquina lavavajillas, a distancia o montado fuera de la máquina lavavajillas. Un solo dispensador puede alimentar una o más máquinas lavavajillas.

Una vez que la composición ácida se inserta en el dispensador, se inicia el ciclo de lavado de la máquina lavavajillas y se forma una disolución de lavado. La disolución de lavado comprende la composición ácida y el agua de la máquina lavavajillas. El agua puede ser cualquier tipo de agua, incluyendo agua dura, agua blanda, agua limpia o agua sucia. La disolución de lavado más preferida es aquella que mantiene los intervalos de pH preferidos de aproximadamente 0 a aproximadamente 6, más preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 4, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 3, medida por una sonda de pH basada en una disolución de la composición en una máquina lavavajillas que usa 1,1 litros (0,3 galones) de agua de enjuague en la etapa ácida. Se
50 puede usar la misma sonda para medir milivoltios si la sonda permite ambas funciones, simplemente cambiando la sonda de pH a milivoltios. El dispensador o la máquina lavavajillas pueden incluir opcionalmente una sonda de pH para medir el pH de la disolución de lavado durante todo el ciclo de lavado. La concentración real o la relación de agua a detergente depende de la composición. Los intervalos de concentración ejemplares pueden incluir hasta 3.000 ppm, preferiblemente 1 a 3.000 ppm, más preferiblemente 100 a 3.000 ppm y lo más preferiblemente 300 a 2.000 ppm.

60 Después de que se forma la disolución de lavado, la disolución de lavado entra en contacto con un residuo en un

artículo en la máquina lavavajillas. Los ejemplos de residuos incluyen residuos que se encuentran típicamente con alimentos tales como residuos proteicos, residuos grasos hidrófobos, residuos de almidón y azucarados asociados con carbohidratos y azúcares simples, residuos de leche y productos lácteos, residuos de frutas y vegetales, y similares. Los residuos también pueden incluir minerales, por ejemplo, del agua dura, tales como potasio, calcio, magnesio y sodio. Los artículos que pueden contactarse incluyen artículos hechos de vidrio, plástico, aluminio, acero, cobre, latón, plata, caucho, madera, cerámica y similares. Los artículos incluyen cosas que generalmente se encuentran en una máquina lavavajillas, tales como vasos, tazones, platos, tazas, ollas y sartenes, utensilios para hornear tales como bandejas para hornear, moldes para pasteles, moldes para muffins, etc., cubertería tal como tenedores, cucharas, cuchillos, utensilios de cocina tales como cucharas de madera, espátulas, rascadores de goma, cuchillos utilitarios, pinzas, utensilios para asar, utensilios para servir, etc. La disolución de lavado puede entrar en contacto con el residuo de varias maneras, incluyendo pulverización, inmersión, disolución de bomba de agua, humidificación y nebulización.

Una vez que la disolución de lavado ha entrado en contacto con el residuo, el residuo se elimina del artículo. La eliminación del residuo del artículo se logra mediante la reacción química entre la disolución de lavado y el residuo, así como la acción mecánica de la disolución de lavado sobre el artículo, dependiendo de cómo entra en contacto la disolución de lavado con el artículo.

Una vez que se elimina el residuo, los artículos se enjuagan como parte del ciclo de lavado de la máquina lavavajillas.

El método puede incluir más etapas o menos etapas que los establecidos aquí. Por ejemplo, el método puede incluir etapas adicionales normalmente asociadas con un ciclo de lavado de la máquina lavavajillas. El método también puede incluir opcionalmente una composición alcalina. Por ejemplo, el método puede incluir opcionalmente alternar la composición ácida con una composición alcalina como se describe. El método puede incluir menos etapas, como no tener un enjuague al final.

Composiciones de uso preferido

Las concentraciones ideales de disolución de uso para un detergente ácido incluyen aproximadamente 1.000 a 5.000 ppm de un ácido, o lo suficiente como para alcanzar un pH de aproximadamente 2 y de aproximadamente 5 a 10 ppm de un tensioactivo. Las concentraciones ideales para un abrillantador incluyen de aproximadamente 100 a 500 ppm de un ácido, o lo suficiente como para alcanzar un pH de aproximadamente 5 a 6, y de aproximadamente 20 a 80 ppm de un tensioactivo para el recubrimiento, la humectación y el secado. Estos números demuestran que simplemente tomar una formulación y usarla tanto en una aplicación de detergente como de abrillantador dará como resultado el uso excesivo de cierta química. Además, el uso de altas concentraciones de ácido en una etapa final de enjuague puede provocar corrosión en ciertos artículos. El uso de los ácidos y tensioactivos seleccionados descritos en la presente memoria permite usar una composición por múltiples razones sin usar demasiado la química.

Por consiguiente, en algunas realizaciones, la presente descripción se refiere a una composición que incluye de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000 ppm, aproximadamente 1.000 a aproximadamente 4.000 ppm, o aproximadamente 2.000 a aproximadamente 3.000 ppm del ácido y aproximadamente 5 a aproximadamente 80 ppm, aproximadamente 10 a aproximadamente 50 ppm, o aproximadamente 20 a aproximadamente 30 ppm del tensioactivo. Esta composición proporciona concentraciones aceptables tanto del ácido como del tensioactivo donde ninguno de los materiales se usa en exceso y la composición logra tanto la acción de limpieza como de recubrimiento necesaria para las composiciones de detergente y abrillantador. Aunque no se pretende la vinculación a la teoría, se cree que los ácidos seleccionados ayudan a eliminar la dureza del agua, lo que mejora el recubrimiento en la etapa de abrillantador y mejora la apariencia del artículo, especialmente la cristalería, y también deja una capa delgada de ácido en la superficie, lo que ayuda a disminuir la tensión superficial en el vidrio. Se cree que estas contribuciones del ácido permiten concentraciones más bajas de tensioactivo en las composiciones ácidas 2 en 1 o 3 en 1. En algunas realizaciones, cuando la composición ácida se usa como una composición 2 en 1 o 3 en 1, la concentración de la composición puede variar entre etapas. Por ejemplo, la composición puede usarse en una primera concentración en una etapa de detergente, y una segunda concentración en una etapa de abrillantador, o incluso una tercera concentración en una etapa de sanitizante. En una realización, la composición se usa a una concentración más alta en una etapa de detergente y a una concentración más baja en una etapa de abrillantador.

Composición alcalina

Según diversas realizaciones, los métodos emplean el uso alternante de una composición alcalina con una composición ácida. En diversos aspectos, los métodos de uso para las composiciones de limpieza ácidas descritas incluyen el uso de una composición alcalina. La composición alcalina incluye uno o más vehículos alcalinos. Algunos ejemplos no limitativos de vehículos alcalinos adecuados incluyen los siguientes: un hidróxido tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; un silicato alcalino; una etanolamina tal como trietanolamina, dietanolamina y monoetanolamina; un carbonato alcalino; y mezclas de los mismos. El vehículo alcalino es preferiblemente un hidróxido o una mezcla de hidróxidos, o un carbonato alcalino. El vehículo alcalino está presente preferiblemente en la composición alcalina diluida, lista para usar, de aproximadamente 125 ppm a aproximadamente 5.000 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 250 ppm a aproximadamente 3.000 ppm y lo más preferiblemente de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 2.000 ppm. La composición alcalina crea preferiblemente una

disolución diluida que tiene un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 14, más preferiblemente de aproximadamente 9 a aproximadamente 13, y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 12. El vehículo alcalino particular seleccionado no es tan importante como el pH resultante. Cualquier vehículo alcalino que logre el pH deseado puede usarse en la composición alcalina. La primera etapa de limpieza alcalina y la segunda etapa de limpieza alcalina pueden usar la misma composición alcalina o diferentes composiciones alcalinas.

La composición alcalina puede incluir opcionalmente ingredientes adicionales. Por ejemplo, la composición alcalina puede incluir un agente acondicionador de agua, una enzima, un sistema estabilizador de enzimas, un tensioactivo, un agente aglutinante, un agente antimicrobiano, un agente blanqueador, un agente antiespumante/inhibidor de espuma, un agente antirredeposición, un colorante u odorante, un vehículo, un hidrófobo y mezclas de los mismos.

10 *Agente acondicionador del agua*

La composición alcalina puede incluir opcionalmente un agente acondicionador del agua tal como, por ejemplo, los agentes quelantes explicados anteriormente.

Tensioactivo

La composición alcalina puede incluir opcionalmente al menos un tensioactivo o sistema tensioactivo, tal como por ejemplo los tensioactivos explicados anteriormente.

Enzima

La composición alcalina puede incluir opcionalmente una enzima, tal como por ejemplo las proteasas, amilasas, celulasas y lipasas descritas anteriormente.

Sistema estabilizador de enzimas

La composición alcalina puede incluir opcionalmente un sistema estabilizador de enzimas de una mezcla de carbonato y bicarbonato. El sistema estabilizador de enzimas también puede incluir otros ingredientes para estabilizar ciertas enzimas o para mejorar o mantener el efecto de la mezcla de carbonato y bicarbonato.

Los sistemas estabilizadores pueden incluir además de 0 a aproximadamente un 10 %, preferiblemente de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 6 % en peso de secuestradores de blanqueadores de cloro, añadidos para evitar que las especies de blanqueadores de cloro presentes en muchos suministros de agua ataquen e inactiven las enzimas, especialmente en condiciones alcalinas. Aunque los niveles de cloro en el agua pueden ser pequeños, típicamente en el rango de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 1,75 ppm, el cloro disponible en el volumen total de agua que entra en contacto con la enzima, por ejemplo, durante el lavado de utensilios, puede ser relativamente grande; en consecuencia, la estabilidad de la enzima en presencia del cloro utilizado puede ser problemática.

Los aniones secuestradores de cloro adecuados incluyen sales que contienen cationes de amonio con sulfito, bisulfito, tiosulfito, tiosulfato, yoduro, etc. También se pueden usar antioxidantes tales como carbamato, ascorbato, etc., aminas orgánicas tales como ácido etilendiaminotetracético (EDTA) o una sal de metal alcalino del mismo, monoetanolamina (MEA) y mezclas de los mismos. Del mismo modo, se pueden incorporar sistemas especiales de inhibición de enzimas de modo que diferentes enzimas tengan la máxima compatibilidad. Se pueden usar otros secuestradores tales como el bisulfato, nitrato, cloruro, fuentes de peróxido de hidrógeno tales como el tetrahidrato de percarbonato de sodio, monohidrato de percarbonato de sodio y percarbonato de sodio, así como fosfato, fosfato condensado, acetato, benzoato, citrato, formiato, lactato, malato, tartrato, salicilato, etc., y mezclas de los mismos.

Agente aglutinante

La composición alcalina puede incluir opcionalmente un agente aglutinante para aglutinar la composición detergente para proporcionar una composición detergente sólida. El agente aglutinante puede formarse mezclando carbonato de metal alcalino, bicarbonato de metal alcalino y agua. El agente aglutinante también puede ser urea o polietilén glicol.

Agente blanqueador

La composición alcalina puede incluir opcionalmente un agente blanqueador. Los agentes blanqueadores incluyen compuestos blanqueadores capaces de liberar una especie halógena activa, tal como Cl_2 , Br_2 , $-\text{OCl}^-$ y/o $-\text{OBr}^-$, bajo condiciones que se encuentran típicamente durante el proceso de limpieza. Los agentes blanqueadores adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que contienen cloro tales como cloro, hipoclorito y/o cloramina. Los compuestos liberadores de halógeno preferidos incluyen los dicloroisocianuratos de metales alcalinos, fosfato de trisodio clorado, los hipocloritos de metales alcalinos, monoclорamina y dicloroamina, y similares. Las fuentes de blanqueador encapsuladas también se pueden usar para aumentar la estabilidad de la fuente de blanqueador en la composición (véanse, 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 en su totalidad). Un agente blanqueador también puede ser un peroxígeno o fuente de oxígeno activo tal como un peróxido de hidrógeno, perboratos, peroxihidrato de carbonato sódico, peroxihidratos de fosfato, permonosulfato potásico y perborato sódico mono y tetrahidrato, con y sin activadores tales como

tetraacetiltilen diamina, y similares. La composición alcalina puede incluir una cantidad menor pero efectiva de un agente blanqueador, preferiblemente de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, preferiblemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 6 % en peso.

Catalizador

- 5 La composición alcalina puede incluir opcionalmente un catalizador como se explicó anteriormente.

Colorante u odorizante

- 10 En la composición alcalina se pueden incluir opcionalmente diversos colorantes, odorizantes que incluyen perfumes y otros agentes que mejoran 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 Analine and Chemical), Metanil Yellow (Keystone Analine 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), y similares. Las fragancias o perfumes que pueden incluirse en las composiciones incluyen, por ejemplo, terpenoides tales como citrónelol, aldehídos tales como amil cinamaldehído, un jazmín tal como CIS-jazmín o jasmal, vainillina y similares.

Hidrótropo

- 20 La composición alcalina puede incluir opcionalmente un hidrótropo, agente de acoplamiento o solubilizante que ayuda a la estabilidad de la composición y la formulación acuosa. Hablando funcionalmente, los acopladores adecuados que pueden emplearse no son tóxicos y retienen los ingredientes activos en disolución acuosa en todo el intervalo de temperatura y concentración al que se expone un concentrado o cualquier disolución de uso.

- 25 Se puede usar cualquier acoplador hidrótropo siempre que no reaccione con los otros componentes de la composición o afecte negativamente las propiedades de rendimiento de la composición. Las clases representativas de agentes de acoplamiento o solubilizantes hidrotrópicos que pueden emplearse incluyen tensioactivos aniónicos tales como sulfatos de alquilo y sulfonatos de alcano, sulfonatos de alquilbencenos lineales o de naftaleno, sulfonatos de alcanos secundarios, sulfatos o sulfonatos de alquil éter, fosfatos o fosfonatos de alquilo, ésteres de ácidos dialquil sulfosuccínico, ésteres de azúcar (p. ej., ésteres de sorbitán), óxidos de aminas (mono, di, o trialquilaminas) y glucósidos de alquilo C₈-C₁₀. Los agentes de acoplamiento preferidos incluyen n-octanosulfonato, disponible como NAS 8D de Ecolab Inc., óxido de n-octil dimetilamina, y los sulfonatos aromáticos comúnmente disponibles, tales como los sulfonatos de alquilbenceno (p. ej., sulfonatos de xileno) o sulfonatos de naftaleno, ésteres de aril o alcaril fosfato o sus análogos alcoxilados que tienen de 1 a aproximadamente 40 unidades de óxido de etileno, propileno o butileno o mezclas de los mismos. Otros hidrotropos preferidos incluyen tensioactivos no iónicos de alcoxilatos de alcohol C₆-C₂₄ (alcoxilato significa etoxilatos, propoxilatos, butoxilatos y mezclas de los co o terpolímeros de los mismos) (preferiblemente alcoxilatos de alcohol C₆-C₁₄) que tienen de 1 a aproximadamente 15 grupos de óxido de alquileo (preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 grupos de óxido de alquileo); alcoxilatos de alquilfenol C₆-C₂₄ (preferiblemente alcoxilatos de alquilfenol C₈-C₁₀) que tienen de 1 a aproximadamente 15 grupos de óxido de alquileo (preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 grupos de óxido de alquileo); alquilpoliglicósidos C₆-C₂₄ (preferiblemente alquilpoliglicósidos C₆-C₂₀) que tienen de 1 a aproximadamente 15 grupos glicósido (preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 grupos glicósido); etoxilatos, propoxilatos o glicéridos de ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₄; y mono o dialcanolamidas C₄-C₁₂.

Vehículo

- 40 La composición alcalina puede incluir opcionalmente un vehículo o disolvente. El vehículo puede ser agua u otro disolvente tal como un alcohol o poliol. Son adecuados los alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular ejemplificados por metanol, etanol, propanol e isopropanol. Se prefieren los alcoholes monohídricos para solubilizar el tensioactivo, pero también pueden usarse los polioles como los que contienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 grupos hidroxilo (p. ej., propilenglicol, etilenglicol, glicerina y 1,2-propanodiol).

Formulación y métodos de fabricación de la composición

- 50 La composición puede incluir productos líquidos, productos líquidos espesados, productos líquidos gelificados, pasta, polvos de composiciones sólidas granuladas y peletizadas, composiciones de bloques sólidos, composiciones de bloques sólidos fundidos, composiciones de bloques sólidos extruidos y otros. Las composiciones líquidas pueden prepararse típicamente formando los ingredientes en un sistema líquido acuoso o de disolvente líquido acuoso. Tales sistemas se hacen típicamente disolviendo o suspendiendo los ingredientes activos en agua o en un disolvente compatible y luego diluyendo el producto hasta una concentración apropiada, ya sea para formar un concentrado o una disolución de uso del mismo. Las composiciones gelificadas pueden prepararse de manera similar disolviendo o suspendiendo los ingredientes activos en un sistema acuoso, líquido acuoso o acuoso orgánico mixto compatible que incluye un agente gelificante a una concentración apropiada. Los materiales sólidos en partículas se pueden preparar simplemente mezclando los ingredientes sólidos secos en proporciones apropiadas o aglomerando los materiales en

sistemas de aglomeración apropiados. Los materiales granulados se pueden fabricar comprimiendo los materiales granulados sólidos o aglomerados en un equipo de granulación apropiado para obtener materiales granulados de tamaño apropiado. Los materiales de bloque sólido y de bloque sólido fundido se pueden hacer introduciendo en un recipiente un bloque de material previamente endurecido o un líquido moldeable que se endurece en un bloque sólido dentro de un recipiente. Los recipientes preferidos incluyen recipientes de plástico desechables o recipientes de película soluble en agua. Otro embalaje adecuado para la composición incluye bolsas flexibles, paquetes, envoltura retráctil y película soluble en agua tal como alcohol polivinílico.

Las composiciones pueden ser un concentrado o una disolución diluida. El concentrado se refiere a la composición que se diluye para formar la disolución de uso. El concentrado es preferiblemente un sólido. La disolución diluida se refiere a una forma diluida del concentrado. Puede ser beneficioso formar la composición como un concentrado y diluirla en una disolución diluida en el sitio. El concentrado es a menudo más fácil y menos costoso de transportar que la disolución de uso. También puede ser beneficioso proporcionar un concentrado que se diluya en una máquina lavavajillas para formar la disolución diluida durante el proceso de limpieza. Por ejemplo, una composición puede formarse como un sólido y colocarse en el dispensador de la máquina lavavajillas como un sólido y pulverizarse con agua durante el ciclo de limpieza para formar una disolución diluida. En una realización preferida, las composiciones aplicadas a la vajilla durante la limpieza son disoluciones diluidas y no concentrados.

Las composiciones pueden proporcionarse a granel o en dosis unitarias. Por ejemplo, las composiciones pueden proporcionarse en un bloque sólido grande que puede usarse para muchos ciclos de limpieza. Alternativamente, las composiciones pueden proporcionarse en forma de dosis unitarias en donde se proporciona una nueva composición para cada nuevo ciclo de limpieza.

Las composiciones pueden envasarse en una variedad de materiales que incluyen una película soluble en agua (p. ej., alcohol polivinílico), un recipiente de plástico desechable, una bolsa flexible, una envoltura retráctil y similares. Además, las composiciones pueden envasarse de tal manera que permitan múltiples formas de producto en un envase, por ejemplo, un líquido y un sólido en un envase de dosis unitaria.

Las composiciones alcalinas, ácidas y de enjuague pueden proporcionarse o envasarse por separado o conjuntamente. Por ejemplo, la composición alcalina puede proporcionarse y envasarse completamente separada de la composición ácida. Alternativamente, las composiciones alcalinas, ácidas y de enjuague se pueden proporcionar conjuntamente en un envase. Por ejemplo, las composiciones alcalinas, ácidas y de enjuague se pueden proporcionar en un bloque o tableta en capas en donde la primera capa es la primera composición alcalina, la segunda capa es la primera composición ácida, la tercera capa es la segunda composición alcalina, y opcionalmente, la cuarta capa es la composición de enjuague. Se entiende que esta disposición en capas se puede ajustar para proporcionar más etapas alcalinas y ácidas según se desee o para incluir enjuagues adicionales o no enjuagues. Las capas individuales tienen preferiblemente características diferentes que les permiten disolverse en el momento apropiado. Por ejemplo, las capas individuales pueden disolverse a diferentes temperaturas que corresponden a diferentes ciclos de lavado; las capas pueden tardar una cierta cantidad de tiempo en disolverse para que se disuelvan en el momento apropiado durante el ciclo de lavado; o las capas pueden dividirse por una barrera física que les permita disolverse en el momento apropiado, tal como una capa de parafina, una película soluble en agua o un recubrimiento químico.

Además de proporcionar las composiciones alcalinas y ácidas en capas, las composiciones alcalinas y ácidas también pueden estar en dominios separados. Por ejemplo, las composiciones alcalinas y ácidas pueden estar en dominios separados en una composición sólida en donde cada dominio se disuelve mediante una pulverización separada cuando se desea la composición particular.

Máquinas lavavajillas

El método puede llevarse a cabo en cualquier máquina lavavajillas de consumo o institucional, incluyendo, por ejemplo, las descritos en la Patente de EE. UU. No. 8.092.613, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad, incluidas todas las figuras y dibujos. Algunos ejemplos no limitativos de máquinas lavavajillas incluyen máquinas de puerta o máquinas de campana, máquinas con cinta transportadora, máquinas empotradas, lavavasos, máquinas de vuelo, máquinas para ollas y sartenes, lavadoras de utensilios y lavavajillas de consumo. Las máquinas lavavajillas pueden ser máquinas de tanque simple o de tanque múltiple. En una realización preferida, la máquina lavavajillas está hecha de material resistente al ácido, especialmente cuando las porciones del lavavajillas que entran en contacto con la composición ácida no entran en contacto con la composición alcalina.

Una máquina lavavajillas de puerta, también llamada máquina lavavajillas de campana, se refiere a una máquina lavavajillas comercial en donde los platos sucios se colocan en una rejilla y luego la rejilla se traslada al lavavajillas. Las máquinas lavavajillas de puerta limpian una o dos rejillas a la vez. En dichas máquinas, la rejilla es estacionaria y se mueven los brazos de lavado y enjuague. Una máquina de puerta incluye dos conjuntos de brazos, un conjunto de brazos de lavado y un brazo de enjuague, o un conjunto de brazos de enjuague.

Las máquinas de puerta pueden ser máquinas de alta temperatura o baja temperatura. En una máquina de alta temperatura, los platos se sanitizan con agua caliente. En una máquina de baja temperatura, los platos se sanitizan con el sanitizante químico. La máquina de puerta puede ser una máquina de recirculación o una máquina de vaciado

y llenado. En una máquina de recirculación, la disolución de detergente se reusa o "recircula" entre los ciclos de lavado. La concentración de la disolución de detergente se ajusta entre los ciclos de lavado de modo que se mantenga una concentración adecuada. En una máquina de vaciado y llenado, la disolución de lavado no se reusa entre los ciclos de lavado. Se añade disolución de detergente nueva antes del siguiente ciclo de lavado. Algunos ejemplos no limitativos de máquinas de puerta incluyen Ecolab Omega HT, Hobart AM-14, Ecolab ES-2000, Hobart LT-1, CMA EVA-200, American Dish Service L-3DW y HT-25, Autochlor A5, Champion D-HB y Jackson Tempstar.

Los métodos se pueden usar junto con cualquiera de las máquinas de puertas descritas anteriormente. Cuando los métodos se usan en una máquina de puerta, puede ser necesario modificar la máquina de puerta para acomodar la etapa ácida. La máquina de puerta se puede modificar de varias maneras. En una realización, la composición ácida se puede aplicar a los platos usando el brazo de pulverización de enjuague de la máquina de puerta. En esta realización, el brazo de pulverización de enjuague está conectado a un depósito para la composición ácida. La composición ácida se puede aplicar usando las boquillas originales del brazo de enjuague. Alternativamente, se pueden añadir boquillas adicionales al brazo de enjuague para la composición ácida. En otra realización, se puede añadir un brazo de enjuague adicional a la máquina de puerta para la composición ácida. En otra realización más, se pueden instalar boquillas de pulverización en la máquina de puerta para la composición ácida. En una realización preferida, las boquillas se instalan dentro de la máquina de puerta de manera que proporcionen una cobertura completa a la rejilla de los platos.

Todas las publicaciones y solicitudes de patente en esta memoria descriptiva son indicativas del nivel de experiencia ordinaria en la técnica a la que pertenece esta invención.

Ejemplos

Las realizaciones de la presente invención se definen adicionalmente en los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

El uso de los métodos de eliminación de residuos X-Streamclean se analizó usando diferentes ácidos para mostrar la comparación del ácido fosfórico, ácido nítrico y sulfato de urea en la eliminación de residuos en ciclos de 60 segundos. La sabiduría convencional sostiene que cuando se usa un limpiador ácido en el lavado de utensilios, el tipo de ácido no es crítico. Se cree que el pH final de la disolución de lavado o enjuague es el factor crítico. Se evaluaron varios ácidos no fosfóricos para reemplazar el ácido fosfórico y se descubrió sorprendentemente que el tipo de ácido implica una diferencia significativa en el rendimiento de la limpieza. Este efecto no se descubrió hasta que se emplearon ensayos con detergentes alcalinos sin fosfato.

La comparación del rendimiento de eliminación de residuos de los tres ácidos diferentes se realizó usando el ciclo de 60 segundos en la máquina X-Streamclean Elux. Los ácidos ensayados fueron: ácido fosfórico - 75 % en peso; sulfato de urea (fórmula Lime-A-Way que contiene 26 % de sulfato de urea en peso, y ácido nítrico - 20 % en peso. Cada ácido se configuró para proporcionar un pH de 2 en el ciclo intermedio de enjuague ácido de la máquina.

El ensuciamiento para determinar la eficacia de la eliminación de los residuos incluyó el uso de baldosas de té y almidón utilizando una máquina de inmersión automática, mancha de té o residuo de almidón de maíz y baldosas cerámicas. La máquina X-Streamclean Elux se configuró con agua de 17 gpg (p. ej., agua dura), un ciclo de 60 segundos (10 segundos de alcalinidad, 5 segundos de pausa, 5 segundos de ácido, 10 segundos de pausa, 15 segundos de alcalinidad, 4 segundos de pausa, 11 segundos de enjuague final) y un detergente alcalino sin fosfato con bajo contenido en fósforo (1.000 ppm) de Solid Power. Las temperaturas promedio medidas fueron las siguientes: lavado: 60 °C, enjuague: 83 °C. No se añadieron abrillantadores.

Se obtuvieron imágenes iniciales de las baldosas sucias para el análisis de imágenes. La máquina lavavajillas se llenó con agua caliente de 17 gpg. La calibración inicial de ácido se proporcionó para obtener un pH de 2,0 en el agua de enjuague ácido. Se midió y registró el pH del enjuague ácido durante el ciclo de la máquina lavavajillas. La máquina se drenó completamente y se rellenó con agua de 17 gpg. El dispensador de detergente se encendió y se cargó el tanque de lavado con 1.000 ppm de detergente. Se realizaron dos ciclos de "calentamiento" y se registraron las temperaturas durante cada una de las 4 etapas (lavado 1, enjuague 1, lavado 2, enjuague 2). Se colocaron una baldosa de té y una baldosa de almidón en la rejilla de la máquina. Se ejecutó un ciclo y se registraron las temperaturas. La baldosa del té se retiró después de un ciclo. Se ejecutaron dos ciclos adicionales con la baldosa de almidón en la rejilla antes de retirar la baldosa de almidón de la rejilla/máquina. El pH del enjuague ácido se midió durante un ciclo normal. Las baldosas se dejaron secar durante la noche y luego se tomaron fotos para analizarlas mediante Análisis de imagen para calcular el porcentaje de residuos removidos.

Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Condiciones del ensayo	Ácido fosfórico	Sulfato de urea	Ácido nítrico	Dosis superior de nítrico	Notas
10 seg. pH manual	1,86	1,82	1,92	1,56	Promedio de 2 o 3 mediciones
5 seg. pH automático	2,10	1,94	2,10	1,83	Promedio de 2 o 3 mediciones
pH del ciclo normal	2,76	2,14	2,64	2,00	Promedio de 2 o 3 mediciones
Volumen de ácido (mL)					Cantidad de inyección de la bomba (mL)
(ensayo antes-después)					Medido antes del ensayo y después del ensayo
Parte superior	0,6-0,7	1,8-2,2	2,0	-	Ácido fosfórico 75 %, sulfato de urea 26 %, ácido nítrico 20 %
Parte inferior	0,6-0,5	1,8-1,7	1,7	1,8	
Concentración de ácido (%)	0,05	0,04	0,03		Concentración de ácido activo en agua de enjuague (1,25L)
Velocidad de bomba (%)					Porcentaje de velocidad máxima de la bomba
Parte superior	24	77	64	100	
Parte inferior	24	98	96	100	
Temp W1 (°C)	56	61	52	53	Promedio de 3 ciclos de rendimiento
Temp R1 (°C)	82	82	81	82	Promedio de 3 ciclos de rendimiento
Temp W2 (°C)	55	60	52	53	Promedio de 3 ciclos de rendimiento
Temp R2 (°C)	84	85	82	83	Promedio de 3 ciclos de rendimiento
% de eliminación de residuos (almidón)	79	79	63	67	(Antes-Después)/(Antes)*10,0
% de eliminación de residuos (té)	83	34	4	10	(Antes-Después)/(Antes)*1, 0

Los resultados en la Tabla 5 (según lo confirmado por análisis de imágenes) muestran que el ácido nítrico funciona relativamente mal en los residuos de té y almidón, mientras que el sulfato de urea funciona de manera similar al ácido fosfórico en el residuo de almidón, pero no tan bien como el ácido fosfórico en la eliminación de manchas de té a un pH ácido de 2,0. Inesperadamente, el rendimiento negativo del ácido nítrico no se vio afectado mediante el uso de concentraciones más altas (produciendo un pH más bajo de 0,5 unidades de pH).

Ejemplo 2

El uso de los métodos de eliminación de residuos X-Streamclean se analizó usando varios ácidos en baldosas de té y de almidón para ensayar la eficacia de eliminación de residuos en ciclos de 60 segundos frente a 90 segundos. El ensayo se completó para determinar si se podrían emplear ácidos alternativos (del ácido fosfórico) para el enjuague intermedio del ciclo X-Streamclean. El sulfato de urea ácido (formulación en línea Lime-A-Way) se ensayó como una alternativa al ácido fosfórico. La necesidad de proporcionar una limpieza más uniforme también se evaluó al usar el sulfato de urea como alternativa al ácido fosfórico, debido a que las placas de almidón dejan un anillo de residuo pesado alrededor de la curva interna de la placa.

Las baldosas cerámicas comúnmente usadas en los ensayos de baldosas de té fueron recubiertas con almidón. El procedimiento de ensuciamiento usó una máquina de inmersión automática para hacer las baldosas de té. Las baldosas de almidón se prepararon usando 0,5 g de residuo aplicados uniformemente con un cepillo de espuma. El análisis digital se realizó en todas las baldosas para medir el % de eliminación de residuos para cada condición de ensayo.

Procedimientos con ciclos de 90 segundos X-Streamclean. La máquina X-Streamclean se llenó con agua caliente de 17 gpg. Las líneas de enjuague ácido se cebaron con el ácido especificado y el controlador Apex se ajustó para dispensar 1.000 ppm de detergente alcalino Solid Power. Dos baldosas de té y 2 baldosas de almidón se pasaron por un ciclo estándar de 90 segundos. Las baldosas se secaron durante la noche y se tomó otro conjunto de imágenes para permitir que el análisis de imagen calculara el porcentaje de residuo eliminado.

Procedimientos con ciclos de 60 segundos de X-Streamclean. El procedimiento para el ciclo de 90 segundos se ajustó

para: acortar el ciclo de lavado inicial de 25 segundos a 10 segundos; acortar el ciclo de lavado final de 30 segundos a 15 segundos.

Procedimientos del ciclo de lavado convencional de 60 segundos (sin enjuague intermedio). Se emplearon los mismos procedimientos descritos para el ciclo de 90 segundos de X-Streamclean con los siguientes ajustes: extender el ciclo de lavado inicial de 30 segundos a 45 segundos.

Procedimientos del ciclo de lavado convencional de 90 segundos (sin enjuague intermedio). Se emplearon los mismos procedimientos descritos para el ciclo de 90 segundos de X-Streamclean con los siguientes ajustes: extender el ciclo de lavado inicial a 75 segundos.

Se ensayaron las siguientes condiciones de ciclo:

A. Ciclo de 90 segundos de X-Streamclean con tratamiento con ácido fosfórico al 0,14 % en enjuague intermedio de 1,25L

B. Ciclo de 90 segundos de X-Streamclean con tratamiento con Lime-A-Way al 0,18 % (sulfato de urea) en enjuague intermedio de 1,25L

C. Ciclo de lavado convencional de 90 segundos - sin enjuague intermedio

D. Ciclo de 60 segundos de X-Streamclean con tratamiento con Lime-A-Way al 0,18 % (sulfato de urea) en enjuague intermedio de 1,25L

E. Ciclo de lavado convencional de 60 segundos - sin enjuague intermedio

Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

		Ensayo (Control, fosfórico)	Ensayo B1	Ensayo B2	Ensayo B3	Ensayo (control)	Ensayo D1	Ensayo D2	Ensayo (Control)
% de eliminación de residuos (almidón)	Baldosa 1	32,58	21,94	50,30	16,08	4,86	13,7	7,27	4,12
	Baldosa 2	32,01	6,96	27,28	30,19	0	24	7,15	1,47
% de eliminación de residuos (té)	Baldosa 1	88,37	88,77	91,12	92,63	57,73	92,63	92,37	4,63
	Baldosa 2	88,73	87,97	89,56	92,84	33	91,49	91,73	31,82

Como se muestra en la Tabla 6, el ciclo de 90 segundos de X-Streamclean con sulfato de urea en el enjuague intermedio (Ensayo B1) dio como resultado una eliminación significativamente mayor de residuos del té y del almidón en comparación con el ciclo de lavado convencional de 90 segundos sin enjuague intermedio ácido (Ensayo C, control).

Como se muestra en la Tabla 6, el ciclo de lavado de 60 segundos de X-Streamclean con enjuague intermedio de sulfato de urea (Ensayo B2) mostró una eliminación igual en las baldosas del té que el ciclo de 90 segundos de X-Streamclean equivalente (Ensayo D1). Las baldosas de almidón, sin embargo, no son concluyentes con una eliminación de residuos que varía del 12 % al 50 % (Ensayo B2 y D1).

Como se muestra en la Tabla 6, las baldosas de almidón muestran una diferencia moderada entre el ciclo de X-Streamclean con enjuague ácido intermedio (Ensayo D2) en comparación con el ciclo de lavado convencional (Ensayo E), pero la diferencia no es significativa. No está claro si los resultados con las baldosas de almidón provienen de las condiciones de ensayo o de la variabilidad del nuevo método que se está usando. Sin embargo, las baldosas de té muestran una gran mejora significativa cuando se usa el tratamiento de enjuague intermedio con sulfato de urea (Ensayo D2) sobre el ciclo de lavado convencional sin tratamiento ácido intermedio (Ensayo E).

Como se muestra en la Tabla 6, el ciclo de 90 segundos de X-Streamclean con ácido fosfórico (Ensayo A, Control) o Sulfato de Urea (Ensayo B3) en el enjuague intermedio de 1,5L proporcionó aproximadamente un 90 % de eliminación de residuos sin diferencias significativas entre los tratamientos con ácido. . Esto sugiere que el sulfato de urea es un ácido comparable al ácido fosfórico en lo que respecta a la limpieza de los residuos del té. Las baldosas de almidón volvieron a ser un poco ambiguas, ya que 3 de las 4 baldosas tenían aproximadamente la misma eliminación de residuos, pero la cuarta baldosa tenía una eliminación un 50 % menor. No se puede llegar a una conclusión sólida sobre el uso de sulfato de urea (Ensayo B3) frente al ácido fosfórico (Ensayo A, Control) con respecto al residuo de

almidón.

Los resultados muestran que el sulfato de urea es comparable con el ácido fosfórico en lo que respecta a la limpieza de los residuos del té. Se postula que la razón por la cual el sulfato de urea funcionó tan bien como el ácido fosfórico en este ensayo, en comparación con el Ejemplo 1, es que el detergente alcalino usado (Solid Power con tripolifosfato) disminuyó el efecto de la sal anión ya que el fosfato ya estaba presente en la mezcla alcalina/ácida. Esto es distinto del Ejemplo 1 donde no se empleó un detergente alcalino fosfatado.

El acortamiento del ciclo de X-Streamclean a 60 segundos acortando los lavados iniciales y finales cuando se usa el tratamiento con ácido intermedio de sulfato de urea no tuvo un impacto negativo en la eliminación de los residuos en las baldosas de té (Ensayo D). Al igual que con los ensayos anteriores, se mostró nuevamente que la inclusión del tratamiento ácido intermedio, ya sea ácido fosfórico o sulfato de urea, es crítico para el rendimiento de limpieza y da como resultado una mejora dramática en el rendimiento de limpieza de las baldosas. Además, el uso de sulfato de urea en el tratamiento ácido intermedio en el ciclo de lavado de 90 segundos de X-Streamclean (Ensayo B) mostró el mismo rendimiento que las baldosas operadas con ácido fosfórico en la etapa de tratamiento ácido intermedia (Ensayo A).

De esta serie de experimentos se demuestra que un ciclo de lavado de 60 segundos de X-Streamclean con enjuague ácido intermedio (Ensayo D) proporciona una eliminación de los residuos igual que el ciclo de lavado de 90 segundos de X-Streamclean con enjuague ácido intermedio (Ensayo B). También podemos concluir que el tratamiento con Lime-A-Way al 0,18 % (sulfato de urea) en un enjuague intermedio de 1,25L (Ensayos B, D) puede usarse como una alternativa de igual rendimiento al ácido fosfórico al 0,14 % en un enjuague intermedio de 1,25L (Ensayo A).

Ejemplo 3

Los métodos de eliminación de residuos de X-Streamclean se analizaron adicionalmente usando un ciclo de calentamiento de 20, similar al Ejemplo 1 para ensayar la eficacia de eliminación de residuos. La fórmula de Lime-A-Way al 0,12 % (sulfato de urea), la dosis alta de fórmula de Lime-A-Way al 0,24 % (sulfato de urea) y el ácido fosfórico al 0,13 % se compararon usando el ciclo de calentamiento 20 como se describe en la Tabla 7.

Tabla 7

Condiciones del ensayo	Ácido fosfórico	Sulfato de urea	Dosis superior de sulfato de urea
Velocidad de la bomba (superior) (%)	45	45	100
Velocidad de la bomba (inferior) (%)	45	45	100
Velocidad de flujo (mL/ciclo)	1,8	1,8	3,7/3,2 (superior/inferior)
pH del enjuague (1)	2,06	2,09	1,83
pH del enjuague (2)	2,08	2,02	1,80
Gotas de detergente alcalino Solid Power LP	11	11	11
Peso de la cápsula antes/después (g)	2.312,88/2.246,52 (Uso de la cápsula: 66,36g)	2.581,31/2.520,74 (Uso de la cápsula: 60,57g)	2.471,26/2.404,83 (Uso de la cápsula: 66,4g)
Peso del ácido antes/después (g)	395,68/306,92 (Uso del ácido: 88,76g)	4.222,19/4.145,41 (Uso del ácido: 76,78g)	3.508,00/3.352,60 (Uso del ácido: 155,4g)
% de eliminación de residuos (té)	52,30	12,91	22,79
% de eliminación de residuos (té)	45,51	21,36	18,81
% de eliminación de residuos (almidón)	77,93	70,06	78,20
% de eliminación de residuos (almidón)	73,41	70,85	76,68
pH del enjuague	2,09	2,11	1,84

El pH y las temperaturas del tanque de lavado (lavado/enjuague) a 0, 5, 10 y 20 ciclos para cada ácido ensayado fueron como sigue en la Tabla 8.

Tabla 8

Ciclos		pH del tanque de lavado	Temp del Lavado	Temp del Enjuague
Sulfato de urea	0	11,05	60	80
	5	10,72	59	82
	10	10,63	64	82
	20	10,42	67	82
Dosis superior de sulfato de urea	0	11,13	59	79
	5	10,71	60	80
	10	10,51	62	80
	20	10,33	66	81
Ácido fosfórico	0	11,04	64	87
	5	10,65	67	82
	10	10,33	67	82
	20	10,24	67	82

Los resultados muestran que el sulfato de urea funciona de manera similar al ácido fosfórico en los residuos de almidón, pero no tan bien en la eliminación de manchas de té. De manera consistente con el Ejemplo 1, el detergente alcalino no contenía fosfato.

Ejemplo 4

También se realizaron ensayos de cribado de prevención de las incrustaciones. Los métodos de eliminación de residuos X-Streamclean del Ejemplo 2 se analizaron adicionalmente usando detergente alcalino Solid Power en un ensayo de 100 ciclos usando agua de 17 gpg en una máquina lavavajillas Electrolux WG65 usando ciclos de 90 segundos. Se evaluaron varios ácidos no fosfóricos para reemplazar el ácido fosfórico como un enjuague ácido y se descubrió sorprendentemente que el tipo de ácido implica una diferencia significativa en el control de las incrustaciones.

La Tabla 9 muestra la evaluación de las condiciones basales y los diversos ácidos evaluados.

Tabla 9

	Ácido fos. enjuague (1)	Sin enjuague ácido (Ciclo XSC) (2)	Sin enjuague ácido (Ciclo Normal) (3)	Sulfato de urea enjuague ácido (4)	MSA enjuague ácido (5)	Bisulfato de sodio enjuague ácido Interm. (6)	MSA enjuague ácido Interm. (7)	Sulfato de urea. enjuague ácido interm (8)
Puntuación 1	2,00	5,00	4,50	5,00	5,00	4,50	5,00	3,00
de película 2	2,50	5,00	2,00	1,50	1,50	3,50	5,00	3,50
3	2,00	5,00	3,00	1,50	4,00	5,00	5,00	4,00
4	2,00	5,00	3,00	2,00	4,00	4,50	5,00	4,00
5	1,50	5,00	2,00	1,50	3,50	4,00	5,00	3,50
6	4,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	4,00
Plástico 3	5,00	5,00	4,5	5	5	4,5	5,00	
Promedio de 2,33 6 vasos	5,00	5,00	3,25	2,75	4,17	4,42	5,00	3,67
6 vasos Desv. Estd.	0,88	0	1,25	1,75	0,68	0,58	0	0,41
Promedio de 2,00 4 vasos	5,00	5,00	2,50	1,63	3,75	4,25	5,00	3,75
4 vasos Desv. Estd.	0,41	0	0,58	0,25	0,29	0,65	0	0,29

(continuación)

	Ácido fos. enjuague (1)	Sin enjuague ácido (Ciclo XSC) (2)	Sin enjuague ácido (Ciclo Normal) (3)	Sulfato de urea enjuague ácido (4)	MSA enjuague ácido (5)	Bisulfato de sodio enjuague ácido interm. (6)	MSA enjuague ácido interm. (7)	Sulfato de urea enjuague ácido interm. (8)
Caja de luz media	1	65.535,00	65.535,00	58.432,18				21.739,29
	2	65.535,00	65.535,00	11.272,54				17.969,60
	3	65.535,00	65.535,00	12.126,09				24.046,22
	4	65.535,00	65.535,00	15.819,85				15.707,51
	5	63.930,63	13.951,00	12.945,17				17.332,09
	6	65.535,00	47.295,00	56.138,38				27.809,86
	Plástico							
	Promedio de 6 vasos	65.268	28.714	27.789				20.767
	6 vasos Desv. Estd.	655	22.241	22.910				4.616
	4 vasos promedio	65.134	14.863	13.041				18.764
	4 vasos Desv. Estd.	802	1.287	1.974				3.648

Como se muestra en la Tabla 9, el uso de un ácido fosfórico como el enjuague intermedio en el ciclo de limpieza alcalina/ácida/alcalina de X-Stream Clean demostró buenos resultados (Tabla 9 (1)). El siguiente ensayo eliminó el enjuague intermedio de ácido fosfórico, lo que resultó en vasos lechosos debido al control insuficiente de las incrustaciones (Tabla 9 (2)). La eliminación del enjuague intermedio de ácido fosfórico de un ciclo normal usando detergente alcalino Solid Power, lo que demuestra que existe un beneficio al usar el ácido fosfórico en la etapa de enjuague intermedio del ciclo alterno de limpieza alcalina/ácida/alcalina (Tabla 9 (3)).

Después de establecer la comparación de la línea de base usando ácido fosfórico como el enjuague, se evaluaron ácidos adicionales para determinar el impacto en su rendimiento. Los resultados muestran que el sulfato de urea es comparable al ácido fosfórico en lo que respecta a la prevención de incrustaciones. El sulfato de urea también es superior al ácido metanosulfónico (MSA) y al bisulfato de sodio con respecto a la prevención de incrustaciones cuando se usa un detergente con fosfato o un detergente con bajo contenido de fosfato.

Curiosamente, el uso de ácido fosfórico (en comparación con los ácidos ensayados) dio lugar a la mayor neutralización del detergente (es decir, consumió la mayor cantidad de detergente durante los 100 ciclos). El sulfato de urea también demostró un consumo de detergente leve, que era considerablemente menor que el consumo de detergente de ácido fosfórico.

Los resultados de los Ejemplos 1-4 obtenidos de los diversos ensayos de comparación de ácidos emplearon pH constantes de la disolución ácida resultante. El pH de la disolución ácida resultante se mantuvo constante entre las fórmulas ácidas ensayadas para comparar directamente los ácidos. No se esperaba que el tipo de ácido implicara una diferencia tan grande en el rendimiento cuando se ensaya al mismo pH. Sin limitarse a una teoría particular de la invención, el anión del ácido desempeña inesperadamente un papel en el rendimiento de limpieza de todo el procedimiento de lavado. Se sabe que cuando un ácido y una base se mezclan para formar sales, el anión del ácido típicamente se combina con el catión de la base (o del agua) para formar una sal. La especie de sal formada juega un papel en el sistema alcalino/ácido alterno empleado para los métodos de eliminación de residuos X-Streamclean descritos en la presente memoria. Cuando se usa ácido fosfórico, este forma una sal de fosfato que puede tener algunos efectos de eliminación de los residuos y acondicionamiento del agua. Sin embargo, no se esperaba que las sales de otros ácidos no fosfóricos pudieran tener un efecto similar ya que no se sabe que los nitratos y sulfatos tengan propiedades de acondicionamiento del agua.

Cuando se usaron otros ácidos (ácido no fosfórico), se observaron diferencias en el rendimiento de eliminación de residuos y de la prevención de las incrustaciones en agua dura en los Ejemplos 1-4, lo que sugiere que el anión específico del ácido juega un papel importante. Se descubrió inesperadamente que la sal formada después de mezclar el álcali y el ácido juntos es importante para el rendimiento de la limpieza. Sin embargo, el efecto del anión ácido es mucho menos pronunciado cuando se usa un detergente fosfatado (como se mostró en el Ejemplo 2), debido a que las especies de fosfato están presentes incluso antes de que la mezcla de álcali y ácido forme una sal (es decir, la especie de fosfato ya es una sal con buen rendimiento). Los resultados inesperados y sorprendentes demostrados en los Ejemplos 1-4 muestran que en un sistema completamente sin fósforo, el ácido no fosfórico tuvo un efecto significativo.

Ejemplo 5

Se evaluó el efecto del ácido residual en el enjuague final de un sistema de lavado de utensilios alcalino/ácido alternante para determinar el impacto en el sobrante y el rendimiento del detergente. La mejora del rendimiento de enjuague y limpieza obtenida mediante el uso de un ácido residual en el enjuague final se evaluó para determinar si se logró una disminución en la cantidad de residuo de detergente (alcalinidad) en los utensilios (p. ej., utensilios de vidrio).

El efecto del sobrante de alcalinidad se evaluó usando un sistema de lavado de utensilios alcalino/ácido alternante empleando un detergente alcalino usado a 9 gotas de alcalinidad (es decir, detergente alcalino) seguido de una composición ácida establecida en un total de 3,6 mL (es decir, enjuague ácido), que es la cantidad típica de composición ácida usada para alcanzar un pH de 2 durante la aplicación de lavado de utensilios. Se ensayaron las siguientes condiciones de ciclos:

1. Ciclo estándar de detergente alcalino sin la etapa ácida

2. Ciclo de lavado de utensilios modificado, que incluye detergente alcalino seguido por el enjuague ácido que proporciona los 3,6 mL completos de composición ácida durante el primer segundo de la etapa ácida de 4 segundos. La aplicación de la composición ácida durante el primer segundo de la etapa de 4 segundos proporciona el ciclo modificado donde los 3 segundos restantes proporcionan agua fresca para enjuagar el ácido residual de las líneas de enjuague.

3. Ciclo de lavado de utensilios estándar, que incluye detergente alcalino seguido del enjuague ácido que proporciona los 3,6 mL de composición ácida durante los 4 segundos completos de la etapa ácida.

Luego se usó el indicador P en los vasos inmediatamente después del ciclo de lavado de utensilios para verificar el sobrante de alcalinidad en los utensilios. El color rosado más oscuro observado en los utensilios es indicativo de una

mayor alcalinidad remanente en los utensilios de vidrio. Se repitió el mismo procedimiento usando un enjuague final de 5 segundos en lugar del enjuague final estándar de 11 segundos. Todos los demás parámetros se mantuvieron constantes.

Los valores de pH se recogieron durante la etapa de enjuague final del ciclo estándar de lavado de utensilios y lavado de utensilios modificado. No se recogieron valores de pH para el ciclo de lavado de utensilios estándar sin la etapa/composición ácida. Se ejecutó un ciclo completo y la duración del enjuague final se estableció en 2 segundos, 5 segundos u 11 segundos. El agua de enjuague se recogió en un vaso de precipitados de 4 L y se recogió un valor de pH. Se necesitaron dos ciclos para recoger una muestra lo suficientemente grande para el experimento del tiempo de enjuague de 2 segundos. Un ciclo proporcionó una muestra adecuada para los experimentos de tiempo de enjuague de 5 segundos y 11 segundos.

Resultados - Efecto de sobrante ácido sobre el detergente/sobrante de alcalinidad/residuo. Los utensilios de cristal pasaron por el ciclo de lavado estándar sin que la composición/etapa ácida mostrara la coloración más oscura y rosada cuando se aplicó el Indicador P (como lo demuestran la inspección visual y las fotografías). Hubo una disminución en la intensidad del color de la coloración rosa cuando se aplicó el Indicador P a los utensilios de cristal a través del ciclo de lavado de utensilios modificado; sin embargo, la cobertura general del Indicador P rosado fue la misma que con el ciclo de lavado de utensilios estándar sin la etapa/composición ácida. El ciclo de lavado de utensilios estándar con la etapa/composición ácida mostró tanto la menor cobertura rosada como la intensidad de color más clara.

Los mismos resultados se observaron en el conjunto de experimentos realizados con el enjuague final de 11 segundos y aquellos realizados con el enjuague final de 5 segundos, sin embargo, las diferencias entre la intensidad del color en los 3 vasos se magnificaron en los experimentos de enjuague de 5 segundos. El ciclo estándar de lavado de utensilios con la etapa/composición ácida tuvo una apariencia similar en intensidad de color y cobertura cuando se ejecutó con un enjuague de 5 segundos u 11 segundos. Sin embargo, tanto el ciclo de lavado de utensilios modificado como el ciclo de lavado de utensilios estándar sin la etapa/composición ácida tuvieron más cobertura y mayor intensidad de color en el enjuague de 5 segundos que en el experimento de enjuague de 11 segundos. Los ensayos demuestran que el ácido residual en los brazos de enjuague disminuyó sustancialmente la cantidad de residuo de detergente (alcalinidad) en los de utensilios de vidrio. Como resultado, una realización clara de la invención es que el ácido residual ayuda a eliminar por enjuague los residuos de detergente.

Resultados - Efecto de sobrante ácido sobre el pH del enjuague final. La presencia de ácido en la etapa ácida intermedia en el ciclo de lavado de utensilios tiene un efecto significativo sobre el sobrante de alcalinidad. La presencia de ácido disminuyó la cantidad de sobrante, incluso cuando la mayor parte del ácido se purgó del agua de enjuague final como se ve en el ciclo de lavado de utensilios modificado (descrito como condición 2 anterior). El Indicador P en estos vidrios tenía aproximadamente la misma cobertura general, pero era de un color mucho más claro, lo que indica que la cantidad de alcalinidad en el vidrio era significativamente menor que en el vidrio del ciclo sin ácido (condición 1). Se observó una mejoría mayor al ejecutar el ciclo regular de lavado de utensilios, lo que da como resultado una mayor cantidad de ácido residual en el enjuague final (condición 3). Estos vidrios se volvieron de color rosa muy claro cuando se aplicó el Indicador P y solo partes del vidrio se volvieron de color. Estos resultados fueron más pronunciados cuando el enjuague final se redujo a 5 segundos. En estas condiciones, el ciclo estándar de lavado de utensilios todavía mostraba un sobrante de alcalinidad mínimo en comparación con las otras condiciones del ciclo. Esto indica que si bien tener ácido presente en cualquier punto del ciclo disminuirá el sobrante de alcalinidad, tener ácido residual en la etapa de enjuague final puede disminuir dramáticamente el sobrante de alcalinidad después del enjuague final y permite acortar el tiempo de enjuague final o disminuir el volumen de agua del enjuague final.

Las mediciones de pH documentaron la presencia de ácido residual como se muestra en la Tabla 10. El nivel de ácido residual es más alto al principio (en 2 segundos) y se purga gradualmente del agua de enjuague, como se desea. Las lecturas de pH del enjuague final ilustran la presencia del ácido residual en la etapa de enjuague final. Debido a que solo queda una pequeña cantidad de ácido en la línea de enjuague para el enjuague final, la recogida de solo los primeros 2 segundos del enjuague mostró una mayor diferencia entre las diferentes condiciones. La recogida del agua de enjuague final durante 11 segundos dio lugar a números más similares debido a la gran dilución del ácido residual.

Tabla 10

Tipo de ciclo	Tiempo de enjuague final (s)	pH
3	2	7,194
2	2	7,644
3	5	7,581
2	5	7,757
3	11	7,836
2	11	7,951

Como se demostró, la presencia del ácido residual en la etapa de enjuague final (que se mejoró en la condición 3) dio como resultado un sobrante de alcalinidad mejorado a volúmenes de enjuague regulares e incluso volúmenes de enjuague disminuidos mientras se mantenían excelentes resultados en ambas condiciones.

Ejemplo 6

- 5 El efecto del ácido residual evaluado en el Ejemplo 5 se usó adicionalmente para determinar el impacto sobre la reducción de agua y energía de un sistema de lavado de utensilios. Al proporcionar ácido residual en los brazos de enjuague, el consumo de agua se redujo en más del 50 % mientras se lograba el rendimiento de limpieza mejorado establecido en el Ejemplo 5. Sin ácido residual, los vidrios mostraron un gran aumento en la alcalinidad, pero con ácido residual no hubo aumento en los residuos alcalinos mientras se reducía el agua de enjuague. Esto demuestra que el
- 10 agua de enjuague se puede reducir de acuerdo con los métodos de la invención. El agua de enjuague es el mayor contribuyente de la energía en una máquina lavavajillas debido al calentamiento del agua de enjuague (p. ej., aproximadamente 82 °C (180 °F)); por lo tanto, hay un enorme ahorro de energía al usar menos agua de enjuague caliente por ciclo. Como se requiere que las máquinas lavavajillas funcionen con cada vez menos agua, la presente invención ayuda a prevenir una disminución general en el rendimiento de limpieza y enjuague.

15 Ejemplo 7

- Se emplearon ensayos comerciales adicionales de los métodos de la invención usando una máquina lavavajillas Hobart Apex HT, que se adaptó al campo para emplear los métodos de lavado de utensilios con álcali/ácido alternos. El agua en el sitio se ensayó a una dureza de 5 granos por galón (85 ppm). Se emplearon las siguientes químicas para los métodos de lavado de utensilios: (detergente alcalino) Apex Power sin coadyuvante, sin cloro; (composición
- 20 ácida) sulfato de urea y ácido cítrico; abrillantador Apex Solid (disponible comercialmente en Ecolab Inc., St. Paul, MN).

- Los resultados monitorizados se exponen a continuación, todos demostrando mejoras significativas como resultado del proceso ácido. La dureza del agua (p. ej., incrustaciones) dentro de la máquina lavavajillas se redujo significativamente. Del mismo modo, las cantidades de manchas y/o películas en los utensilios de vidrio tratados se redujeron significativamente. Hubo una ligera mejora tanto en la eliminación de almidón como de proteína de las placas y las manchas eliminadas de las tazas de café. En general, la inclusión de la etapa ácida dio como resultado mejoras
- 25 observadas en la mayoría de los utensilios.

- La mejora en los resultados de los utensilios de vidrio con el ácido residual presente en el enjuague final de los utensilios de vidrio se demostró claramente en el análisis visual de los utensilios. Las rayas blancas son principalmente de alcalinidad y parcialmente de otros sólidos del agua de lavado que no se enjuagaron adecuadamente de los vidrios
- 30 cuando no estaba presente el ácido residual.

REIVINDICACIONES

1. Un método para limpiar artículos en una máquina lavavajillas que comprende:
aplicar una composición alcalina a artículos que necesitan limpieza; y
5 aplicar a los artículos una composición ácida antes o después de la aplicación de la composición alcalina, en donde dicha composición ácida comprende sulfato de urea y un agente quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, MGDA, GLDA, ácido glutámico, y mezclas de los mismos, y proporciona una eficacia superior de limpieza y reducción de las incrustaciones en comparación con los artículos tratados con una composición de ácido fosfórico.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la composición ácida comprende de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 4.000 ppm de ácido y de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 ppm de tensioactivo.
- 10 3. El método de la reivindicación 1, en donde no se emplea fósforo ni compuestos que contengan fósforo.
4. El método de la reivindicación 1, en donde las composiciones alcalinas y ácidas se aplican a los artículos durante un período de tiempo que dura de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 30 minutos.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, en donde la máquina lavavajillas se selecciona del grupo que consiste en una máquina lavavajillas de puerta, una máquina lavavajillas con campana, una máquina lavavajillas con transportador, una máquina lavavajillas empotrada, un lavavasos, una máquina lavavajillas de vuelo, una máquina lavavajillas de ollas y sartenes y una lavadora de utensilios.