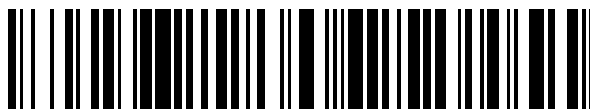


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 624**

51 Int. Cl.:

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 3/06 (2006.01)

C11D 3/08 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

C11D 7/26 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

A47L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2016** **E 16196619 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020** **EP 3315593**

54 Título: **Composición detergente que comprende un derivado catiónico de un polisacárido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.08.2020

73 Titular/es:

COÖPERATIE KONINKLIJKE COSUN U.A. (50.0%)
Van de Reijtstraat 15
4814 NE Breda, NL y
DALLI-WERKE GMBH & CO. KG (50.0%)

72 Inventor/es:

RAAIJMAKERS, HARRY;
BROOIJMANS, TOM;
DE BOER, ROBBERT;
MAHMUD, KHALID y
MOL, RENÉ

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

Observaciones:

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

ES 2 778 624 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición detergente que comprende un derivado catiónico de un polisacárido

Campo de la invención

- 5 [0001] La invención se refiere a una composición detergente para lavavajillas automático, que demuestra buenas propiedades antimanchas y antipelículas en los sustratos de superficie dura limpiados con dicha composición detergente. La invención se refiere además a un método para preparar dicha composición detergente y a un método para reducir, limitar o evitar la aparición de manchas y películas en sustratos limpiados con dicha composición detergente y al uso de dicha composición detergente.

Estado de la técnica

- 10 [0002] Las composiciones detergentes para lavavajillas, tales como las composiciones detergentes para lavavajillas automático se conocen bien en la técnica. Un problema ampliamente conocido es que los sustratos de superficie dura limpiados mediante unas composiciones detergentes para lavavajillas automático pueden sufrir manchas y películas, debido a los depósitos minerales que quedan una vez que se ha completado la limpieza. Las manchas y las películas reducen el brillo de la superficie limpia y son estéticamente desagradables. La
15 apariencia de una superficie brillante es tremendamente importante para los consumidores, ya que se percibe que muestra resultados de limpieza minuciosos e higiénicos. Consecuentemente, la aparición de manchas y películas pone en duda la limpieza de la cristalería, la vajilla y la cubertería.

- [0003] Una solución para evitar o reducir las manchas y las películas es usar constructores y/o surfactantes. Sin embargo, dado que estos compuestos no son respetuosos con el medio ambiente, existe una necesidad de
20 proporcionar una composición detergente mejorada que comprenda componentes respetuosos con el medio ambiente.

- [0004] Aunque algunas composiciones detergentes conocidas en la técnica que comprenden polisacáridos catiónicos muestran un buen rendimiento en la prevención de manchas, no pueden evitar la aparición de películas. Para otras composiciones detergentes conocidas en la técnica que comprenden polisacáridos catiónicos, se
25 puede evitar la formación de películas, pero no permiten evitar las manchas.

[0005] El uso de polisacáridos catiónicos que tienen un alto peso molecular para una composición detergente para lavavajillas automático está descrito en la US2013/0310298. Otras composiciones detergentes que comprenden polisacáridos están descritas en la US 2006/045861, la GB 1604030 y la US 2002/082399.

Resumen de la invención

- 30 [0006] Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición detergente según la reivindicación 1 para eliminar o reducir la formación de manchas, así como la formación de películas en los sustratos de superficie dura en un proceso de un lavavajillas automático.

- [0007] Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para reducir, limitar o prevenir la aparición de manchas y/o películas en los sustratos de superficie dura durante el aclarado y/o el lavado. En particular, un
35 objeto es proporcionar un método para reducir, limitar o prevenir la aparición de manchas y la aparición de películas en los sustratos de superficie dura durante el lavado.

[0008] Además, un objeto es proporcionar el uso de una composición detergente para reducir, limitar o evitar la aparición de manchas y/o películas durante el aclarado y/o el lavado de sustratos de superficie dura.

Descripción de las formas de realización

- 40 [0009] Un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición detergente de lavavajillas automático que comprende al menos un derivado catiónico de un polisacárido, donde dicho derivado catiónico de un polisacárido es un derivado de un polisacárido que comprende un grupo catiónico y que tiene un peso molecular promedio inferior a 30000 g/mol y un grado de sustitución que varía entre 0,1 y 3, donde el grupo catiónico
45 comprende un grupo amonio cuaternario, un grupo sulfonio o un grupo fosfonio, y donde dicho derivado catiónico de un polisacárido comprende un derivado catiónico de fructano, donde la composición detergente para lavavajillas automático comprende además uno o más seleccionados de entre inhibidores de corrosión, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, agentes de antirredeposición, enzimas y constructores seleccionadas de entre fosfonatos, silicatos y aluminosilicatos.

[0010] Preferiblemente, el derivado catiónico del polisacárido tiene una solubilidad en agua a una temperatura de 25 °C de al menos 20 % (en peso).

[0011] Para los fines de esta solicitud, los "polisacáridos" son moléculas de carbohidratos poliméricos compuestas por largas cadenas de unidades de monosacáridos unidas entre sí por enlaces glicosídicos.

5 [0012] Se entiende que un "derivado catiónico de un polisacárido" es un polisacárido o un derivado de un polisacárido que comprende un grupo catiónico. El grupo catiónico comprende un grupo amonio cuaternario, un grupo sulfonio o un grupo fosfonio. Un grupo catiónico preferido es un grupo amonio cuaternario.

10 [0013] El derivado catiónico del polisacárido de la composición detergente tiene un peso molecular promedio inferior a 30000 g/mol y más preferiblemente un peso molecular promedio que varía entre 500 g/mol y 30000 g/mol. En formas de realización preferidas, el peso molecular promedio del derivado catiónico del polisacárido varía entre 1000 g/mol y 15000 g/mol y más preferiblemente entre 2000 g/mol y 5000 g/mol.

15 [0014] El "grado de sustitución" se define como el contenido del grupo catiónico por unidad de monosacárido. El grado de sustitución del polisacárido catiónico varía entre 0,1 y 3. Más preferiblemente, el grado de sustitución del derivado catiónico de un polisacárido varía entre 0,1 y 2,5, por ejemplo entre 0,1 y 2, entre 0,15 y 2, entre 0,15 y 1,5, entre 0,2 y 0,9 o entre 0,30 y 0,90.

20 [0015] La "solubilidad" se define como el porcentaje máximo (en peso) de una sustancia que se disolverá en una unidad de volumen de agua a una temperatura determinada. La solubilidad del derivado catiónico del polisacárido catiónico presente en la composición detergente de la presente invención en agua a una temperatura de 25 °C es preferiblemente superior al 20 % (peso), por ejemplo superior al 30 % (peso), superior la 40 % (peso), superior al 45 % (peso), superior al 50 % (peso), superior la 60 % (peso), superior la 70 % (peso) y superior al 80 % (peso).

25 [0016] Los derivados catiónicos preferidos de un polisacárido tienen un peso molecular promedio que varía entre 1000 g/mol y 15000 g/mol y un grado de sustitución que varía entre 0,15 y 2. Los derivados catiónicos aun más preferidos de un polisacárido tienen un peso molecular promedio que varía entre 2000 g/mol y 5000 g/mol y un grado de sustitución que varía entre 0,30 y 0,90. La solubilidad del derivado catiónico del polisacárido en agua a una temperatura de 25 °C es preferiblemente superior al 20 % (peso) y más preferiblemente superior al 40 % (peso).

30 [0017] Los polisacáridos de la invención comprenden fructanos. Para los fines de esta solicitud, se entiende que los "fructanos" comprenden todos los polisacáridos que tienen una multiplicidad de unidades de anhidrofructosa. Los fructanos pueden tener una distribución de longitud de cadena polidispersa y pueden ser de cadena lineal o ramificada. Los fructanos comprenden ambos productos obtenidos directamente a partir de un vegetal u otra fuente y productos en los que la longitud de cadena media se ha modificado (aumentado o reducido) mediante fraccionamiento, síntesis enzimática o hidrólisis. Los fructanos tienen una longitud de cadena media (= grado de polimerización, GP) de al menos 2 a aproximadamente 1000, en particular entre 3 y 60, por ejemplo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 15 o 25.

35 [0018] Para los fines de la presente aplicación, se entiende que "un derivado catiónico de fructano" es un derivado de fructano que comprende un grupo catiónico. El grupo catiónico comprende un grupo amonio cuaternario, un grupo sulfonio o un grupo fosfonio. Un grupo catiónico preferido es un grupo amonio cuaternario.

40 [0019] El derivado catiónico de fructano tiene un peso molecular promedio inferior a 30000 g/mol y, más preferiblemente, un peso molecular promedio que varía entre 500 g/mol y 30000 g/mol. En formas de realización preferidas, el peso molecular promedio del derivado catiónico de fructano varía entre 1000 g/mol y 15000 g/mol y más preferiblemente entre 2000 g/mol y 5000 g/mol.

[0020] El grado de sustitución del derivado catiónico de fructano varía entre 0,1 y 3. Más preferiblemente, el grado de sustitución del derivado catiónico de fructano varía entre 0,1 y 2,5, por ejemplo entre 0,1 y 2, entre 0,15 y 2, entre 0,15 y 1,5, entre 0,2 y 0,9 o entre 0,30 y 0,90.

45 [0021] La solubilidad del derivado catiónico de fructano en agua a una temperatura de 25 °C es preferiblemente superior a 20 % (peso), por ejemplo superior al 30 % (peso), superior la 40 % (peso), superior al 45 % (peso), superior al 50 % (peso), superior al 60 % (peso), superior al 70 % (peso) y superior al 80 % (peso).

50 [0022] Los derivados catiónicos preferidos de fructano tienen un peso molecular promedio que varía entre 1000 g/mol y 15000 g/mol y un grado de sustitución que varía entre 0,15 y 2. Los derivados catiónicos aun más preferidos de fructano tienen un peso molecular promedio que varía entre 2000 g/mol y 5000 g/mol y un grado de

sustitución que varía entre 0,30 y 0,90. La solubilidad del derivado catiónico de fructano en agua a una temperatura de 25 °C es preferiblemente superior al 20 % (peso) y más preferiblemente superior al 40 % (peso).

5 [0023] Un grupo preferido de fructanos comprende inulinas. Para los fines de esta solicitud, se entiende que las "inulinas" comprenden polisacáridos que comprenden unidades de fructofuranosa unidas por $\beta(2,1)$ y una unidad de glucopiranososa. El grado de polimerización varía preferiblemente entre 2 y 60. La inulina se puede obtener, por ejemplo, a partir de achicoria, dalias y alcachofas de Jerusalén.

10 [0024] Un grupo preferido de derivados catiónicos de fructanos comprende inulina catiónica. Para los fines de la presente aplicación, se entiende que "un derivado catiónico de inulina" es un derivado de inulina que comprende un grupo catiónico. El grupo catiónico puede comprender un grupo amonio, un grupo amonio cuaternario, un grupo sulfonio, un grupo fosfonio, un metal de transición o cualquier otro grupo funcional cargado positivamente. Un grupo catiónico preferido es un grupo amonio cuaternario. La inulina catiónica se conoce y se vende bajo la marca registrada Catín® (una marca registrada de Cosun Biobased Products).

15 [0025] La inulina catiónica tiene un peso molecular promedio inferior a 30000 g/mol y más preferiblemente un peso molecular promedio que varía entre 500 g/mol y 30000 g/mol. En formas de realización preferidas, el peso molecular promedio de la inulina catiónica varía entre 1000 g/mol y 15000 g/mol y, más preferiblemente, entre 2000 g/mol y 5000 g/mol.

[0026] La inulina catiónica tiene preferiblemente un grado de sustitución que varía entre 0,1 y 3. Más preferiblemente, el grado de sustitución de la inulina catiónica varía entre 0,1 y 2,5, por ejemplo entre 0,1 y 2, entre 0,15 y 2, entre 0,15 y 1,5, entre 0,2 y 0,9 o entre 0,30 y 0,90.

20 [0027] La inulina catiónica tiene preferiblemente una solubilidad en agua a una temperatura de 25 °C superior al 20 % (peso), por ejemplo superior al 30 % (peso), superior al 40 % (peso), superior al 45 % (peso), superior al 50 % (peso), superior al 60 % (peso), superior al 70 % (peso) y superior al 80 % (peso).

25 [0028] La inulina catiónica tiene preferiblemente un peso molecular promedio que varía entre 1000 g/mol y 15000 g/mol y un grado de sustitución que varía entre 0,15 y 2. Aun más preferiblemente, la inulina catiónica tiene un peso molecular promedio que varía entre 2000 g/mol y 5000 g/mol y un grado de sustitución que varía entre 0,30 y 0,90. La solubilidad de la inulina catiónica en agua a una temperatura de 25 °C es preferiblemente superior al 20 % (peso) y más preferiblemente superior al 40 % (peso).

30 [0029] Una composición detergente según la presente invención comprende preferiblemente entre el 0,01 % en peso y el 2 % en peso de un derivado catiónico de un polisacárido. Más preferiblemente, una composición detergente según la presente invención comprende entre el 0,01 % en peso y el 1 % en peso o entre el 0,02 % en peso y el 0,5 % en peso de un derivado catiónico de un polisacárido. Los ejemplos de composiciones detergentes comprenden el 0,02 % en peso, el 0,04 % en peso, el 0,08 % en peso, el 0,15 % en peso, el 0,2 % en peso, el 0,3 % en peso, el 0,4 % en peso, el 0,5 % en peso, el 0,7 % en peso, el 1,0 % en peso, el 1,1 % en peso, el 1,2 % en peso o el 1,5 % en peso de un derivado catiónico de un polisacárido.

35 [0030] La composición detergente según la presente invención comprende, por ejemplo, entre el 0,01 % en peso y el 2 % en peso de un derivado catiónico de fructano como, por ejemplo, inulina catiónica. Las formas de realización preferidas comprenden entre el 0,01 % en peso y el 1 % en peso o entre el 0,02 % en peso y el 0,5 % en peso de un derivado catiónico de fructano como, por ejemplo, inulina catiónica. Los ejemplos de composiciones detergentes comprenden, por ejemplo, el 0,02 % en peso, el 0,04 % en peso, el 0,08 % en peso, el 0,15 % en peso, el 0,2 % en peso, el 0,3 % en peso, el 0,4 % en peso, el 0,5 % en peso, el 0,7 % en peso, el 1,0 % en peso, el 1,1 % en peso, el 1,2 % en peso o el 1,5 % en peso de un derivado catiónico de fructano como, por ejemplo, inulina catiónica.

[0031] La composición detergente según la presente invención es una composición detergente para lavavajillas automático.

45 [0032] La composición detergente para lavavajillas automático según la presente invención comprende además uno o más compuestos seleccionados de entre inhibidores de corrosión, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, agentes de antirredeposición, enzimas y constructores seleccionados de entre fosfonatos, silicatos, y aluminosilicatos. La composición detergente según la presente invención también puede comprender elementos adicionales, tales como surfactantes, constructores, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, colorantes, polímeros, inhibidores de corrosión, agentes complejantes, agentes de antirredeposición, perfumes, auxiliares de proceso y/o enzimas.

50

[0033] Como surfactante, todos los surfactantes comúnmente conocidos por ser usados en composiciones detergentes pueden ser parte de la composición, lo que incluye todos los surfactantes aniónicos no iónicos, catiónicos y anfotéricos conocidos en la técnica. La presente invención no está limitada por ninguno de los surfactantes comúnmente usados en las composiciones para lavavajillas automático.

5 [0034] Los constructores pueden comprender constructores inorgánicos sin fosfato (por ejemplo, fosfonatos, silicatos, carbonatos, sulfatos, citratos y aluminosilicatos), constructores orgánicos (por ejemplo, compuestos (poli)carboxilados), constructores fosfóricos (por ejemplo, fosfatos de metal alcalino). Los agentes complejantes también pueden considerarse como coconstructores.

10 [0035] Los agentes blanqueantes comprenden, por ejemplo, compuestos de cloro activo, compuestos de peroxígeno inorgánico y perácidos orgánicos. Los ejemplos son percarbonato de sodio, monohidrato de perborato de sodio, tetrahidrato de perborato de sodio, peróxido de hidrógeno, compuestos a base de peróxido de hidrógeno, persulfatos, hipoclorito de sodio, dicloroisocianurato de sodio.

15 [0036] La composición también puede comprender activadores de blanqueo y o catalizadores de blanqueo. Como activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo puede considerarse cualquier tipo de activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo conocidos en la técnica.

[0037] Los colorantes se utilizan para colorear las partes detergentes del detergente o las motas en el detergente para hacer la composición detergente más atractiva para el consumidor. Se pueden considerar todos los colorantes conocidos en la técnica.

20 [0038] Los polímeros pueden funcionar como un agente coconstructor o dispersante. Los polímeros que se usan a menudo en las composiciones detergentes incluyen homopolímeros, copolímeros, o terpolímeros de o basados en monómero oleico, ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico o sales de los mismos. Tales polímeros se pueden combinar con monómeros o pueden incluirlos.

25 [0039] Se pueden añadir inhibidores de la corrosión, por ejemplo, para reducir o inhibir la corrosión del vidrio o la corrosión del metal. Los inhibidores de la corrosión comprenden, por ejemplo, un compuesto basado en triazol, polímeros con una afinidad para unirse a superficies de vidrio, oxidantes fuertes (como permanganato), cisteína (como protector de plata), silicatos, sales metálicas orgánicas e inorgánicas, o sales metálicas de biopolímeros.

[0040] Se pueden añadir agentes complejantes para capturar iones de metales traza. Los agentes complejantes también se pueden usar como coconstructores o constructores. Se pueden considerar todos los agentes complejantes conocidos en la técnica.

30 [0041] Los agentes de antirredeposición evitan que la forma de suciedad se redeposite en el sustrato. Los agentes de antirredeposición comprenden, por ejemplo, carboximetilcelulosa, copolímero de poliéster-PEG y polímeros a base de polivinilpirrolidona.

35 [0042] Se puede añadir perfume a la composición detergente para mejorar las propiedades sensoriales de la composición o de la carga de la máquina después de la limpieza. También se pueden aplicar perfumes que tienen un efecto desodorizante. El perfume se puede añadir, por ejemplo, a la composición detergente, como un líquido, una pasta o como un cogranulado.

40 [0043] Se pueden añadir auxiliares de proceso, por ejemplo, para optimizar la compresibilidad, la friabilidad, la tenacidad, la elasticidad, la velocidad de desintegración, la higroscopicidad, la densidad, las propiedades de flujo libre, la pegajosidad, la viscosidad, la reología de una composición detergente en una determinada forma física. Como auxiliares de proceso se pueden considerar todos los auxiliares de proceso conocidos en la técnica.

45 [0044] Las enzimas que se puede usar en composiciones detergentes incluyen, pero de forma no limitativa, proteasas, amilasas, lipasas, celulasas, mananasa, peroxidasa, oxidasa, xilanasas, pululanasa, glucanasa, pectinasa, cutinasa, hemicelulasas, glucoamilasas, fosfolipasas, esterasas, queratanasas, reductasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, tanasas, pentosanasas, malanasas, arabinosidasas, hialurodinasa, condroitinasa, lacasa o mezclas de las mismas. Las enzimas pueden usarse, por ejemplo, como un granulado y/o líquido en cantidades comunes.

50 [0045] La composición detergente según la presente invención se puede formular de diversas formas, por ejemplo, en forma de una pastilla, en forma de un polvo, en forma de una pasta o en forma de una composición líquida, en forma de una combinación de dos o más de estas formas. Preferiblemente, la composición detergente está en forma de una pastilla.

[0046] Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para reducir, limitar o prevenir la aparición de manchas y/o películas en los sustratos de superficie dura durante el aclarado y/o el lavado. En particular, el método reduce, limita o evita la aparición de manchas y la aparición de películas en los sustratos de superficie dura durante el aclarado y/o el lavado. El método comprende poner en contacto un sustrato de superficie dura con una composición detergente, como se ha descrito anteriormente.

[0047] Un método preferido para reducir, limitar o prevenir la aparición de manchas y/o películas en los sustratos de superficie dura comprende los pasos de

- proporcionar la composición detergente, como se ha descrito anteriormente, en una máquina para lavavajillas automático; y
- hacer funcionar el lavavajillas automático.

[0048] El método es particularmente adecuado para reducir, limitar o evitar la aparición de manchas y la aparición de películas en los sustratos de superficie dura.

[0049] El lavavajillas automático es, por ejemplo, un lavavajillas doméstico. La temperatura de limpieza máxima (en la fase de limpieza del proceso de lavado de la vajilla) es, por ejemplo, una máxima de 65 °C, una máxima de 55 °C, una máxima de 50 °C o una máxima de 45 °C. El proceso de lavado de la vajilla comprende preferiblemente una fase de limpieza, una fase de enjuague y una fase de secado. Opcionalmente, el proceso de lavado de la vajilla comprende una fase de prelavado antes de la fase de limpieza y/o una segunda fase de enjuague entre la fase de enjuague y la fase de secado.

[0050] Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición detergente para reducir, limitar o evitar la aparición de manchas y/o películas durante el aclarado y/o el lavado de los sustratos de superficie dura. La composición detergente según la presente invención se usa, en particular, para reducir, limitar o evitar la aparición de manchas y la aparición de películas durante el lavado y/o el aclarado de sustratos de superficie dura.

[0051] La invención se describirá ahora con más detalle mediante un número de ejemplos no limitativos de composiciones detergentes. Las composiciones detergentes se examinan en un lavavajillas automático y los artículos limpios se evalúan con respecto a las manchas y a las películas.

[0052] En una primera serie de pruebas se examinan tres composiciones detergentes para lavavajillas automático diferentes (referidas como ADD1 a ADD3). Las tres composiciones detergentes para lavavajillas automático tienen la misma composición básica que se especifica en la tabla 1.

Tabla 1: Composición básica de las composiciones detergentes para lavavajillas automático ADD1 a ADD3

Componente	Concentración (% en peso)
Dihidrato de trinatiocitrato	30
Carbonato de sodio	28
Percarbonato de sodio, recubierto	16
Sal trisódica de ácido metilglicinadiacético	6
Poliglicol éter de alcohol graso modificado	4
Ácido poliacrílico, parcialmente neutralizado	4
Policarboxilato	3
Desintegrante a base de celulosa	2
Componentes adicionales: granulado de proteasa, granulado de amilasa, auxiliar de formación de pastillas, inhibidor de corrosión del vidrio, agente de protección del metal, derivados de celulosa, catalizador de blanqueo, fosfonato, colorante, perfume	sumados hasta el 100 % en peso
Total (% en peso)	100
Peso total (g)	19

[0053] Cada una de las composiciones ADD2 y ADD3 comprende un aditivo añadido a la composición, como se especifica en la tabla 1, es decir, añadido sobre la dosis de 19 gramos, como se especifica en la tabla 1. Los

aditivos y sus concentraciones se dan en la tabla 2. Para la composición ADD2, el aditivo comprende un polisacárido de base biológica, más particularmente una inulina catiónica indicada como Catin® 350 que cumple con los requisitos de la presente invención con respecto al peso molecular, al grado de sustitución y a la solubilidad. Para la composición ADD3, el aditivo comprende un polímero catiónico sin base biológica denominado Mirapol Surf-S P-free Power. Mirapol Surf-S P-free Power comprende una mezcla de un copolímero de ácido acrílico y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) (18 %) y carbonato de sodio. ADD1 es una muestra de referencia que no tiene ningún aditivo añadido a la composición, como se especifica en la tabla 1.

Tabla 2: Aditivo para las composiciones ADD1, ADD2 y ADD3

Número de Composición	Aditivo	Concentración (% en peso)
ADD1	/	/
ADD2	Catin® 350	0,12
ADD3	Mirapol Surf S-P free Power	0,70

[0054] En una segunda serie de pruebas se examinan cuatro composiciones detergentes para lavavajillas automático diferentes (denominadas ADD7, ADD9, ADD10 y ADD11). Las cuatro composiciones tienen la misma composición básica que se especifica en la tabla 3.

Tabla 3: Composición básica de las composiciones detergentes para lavavajillas automático ADD7 a ADD14

Componente	Concentración (% en peso)
Dihidrato de trinatiocitrato	36
Carbonato de sodio	24
Percarbonato de sodio, recubierto	13
Poliglicol éter de alcohol graso modificado	5
Sal de trisodio de ácido metilglicinadiacético	4
Tetraacetiletilendiamina	4
Policarboxilato	4
Copolímero de Ácido acrílico/Ácido maleico	2
Componentes adicionales: granulado de proteasa, granulado de amilasa, auxiliar de formación de pastillas, auxiliares de proceso, inhibidor de corrosión del vidrio, agente de protección del metal, surfactante anfotérico, derivados de celulosa, catalizador de blanqueo, fosfonato, colorante, perfume	sumados hasta el 100 % en peso
Total (% en peso)	100
Peso total (g)	17,5

[0055] En las composiciones ADD9, ADD10 y ADD11 se añade un derivado catiónico de un polisacárido a la composición encima de la composición que se especifica en la tabla 3, es decir, encima de la dosis de 17,5 gramos. Los aditivos y sus concentraciones se dan en la tabla 4. Todos los aditivos añadidos a las composiciones ADD9, ADD10 y ADD11 comprenden una inulina catiónica que cumple con los requisitos con respecto al peso molecular, al grado de sustitución y a la solubilidad, como se especifica en la presente invención. Las composiciones ADD9, ADD10 y ADD11 comprenden una inulina catiónica que tiene un grado de sustitución de respectivamente 0,35, 0,68 y 1,28, todo en una concentración de 0,13 % en peso. Los aditivos se denominan, respectivamente, Catin® 350, Catin® 680 y Catin® 1280. ADD7 es una composición de referencia que no tiene ninguna adición de un derivado catiónico de polisacárido.

Tabla 4: Aditivo para las composiciones ADD7, ADD9, ADD10 y ADD11

Número de Composición	Aditivo	Concentración (% en peso)
ADD7	/	/
ADD9	Catin® 350	0,13
ADD10	Catin® 680	0,13
ADD11	Catin® 1280	0,13

[0056] En una tercera serie de pruebas se examinan cuatro composiciones detergentes para lavavajillas automático adicionales (denominadas ADD12, ADD13, ADD9 y ADD14). Todas las cuatro composiciones tienen la misma composición básica que se especifica en la tabla 3.

- 5 [0057] En las composiciones ADD12, ADD13, ADD9 y ADD14 se añade un derivado catiónico de un polisacárido a la composición además de la composición que se especifica en la tabla 3, es decir, además de la dosis de 17,5 gramos. Los aditivos y sus concentraciones se dan en la tabla 5. Todas las composiciones ADD12, ADD13, ADD9 y ADD14 comprenden una inulina catiónica que cumple con los requisitos con respecto al peso molecular, al grado de sustitución y a la solubilidad que se especifica en la presente invención. Todas las composiciones ADD12, ADD13, ADD9 y ADD14 comprenden una inulina catiónica que tiene un grado de sustitución de 0,35 (denominada Catin® 350), respectivamente en una concentración del 0,04 % en peso, del 0,08 % en peso, del 0,13 % en peso y del 0,38 % en peso.

Tabla 5: Aditivo para las composiciones ADD12, ADD13, ADD9 y ADD14

Número de Composición	Aditivo	Concentración (% en peso)
ADD12	Catin® 350	0,04
ADD13	Catin® 350	0,08
ADD9	Catin® 350	0,13
ADD14	Catin® 350	0,38

[0058] Para determinar el rendimiento de enjuague de las composiciones detergentes para lavavajillas automático se examinaron las composiciones en un lavavajillas automático, con una mezcla de tierra de lastre.

- 15 [0059] Los resultados se evalúan con referencia al número y a la intensidad de manchas y a la intensidad y naturaleza de las películas.

[0060] El lavavajillas usado en la prueba es un Miele GSL. El programa usado es 50° con R-Zeit 2 (8 minutos).

- 20 [0061] Una cantidad de 90 g de una mezcla de lastre congelada en un recipiente de vidrio se colocó boca abajo en el lavavajillas en el momento en que se encendió. La mezcla de lastre tenía una temperatura de -25 a -15 °C en el momento que se colocó en el lavavajillas. La mezcla de lastre tenía la siguiente composición:

- 25 150 partes en peso de margarina
200 partes en peso de yema de huevo
400 partes en peso de clara de huevo
150 partes en peso de almidón de patata
60 partes en peso de sal de cocina (cloruro de sodio)
3540 partes en peso de agua

- 30 [0062] La composición detergente se dosifica manualmente abriendo la puerta del lavavajillas en el momento en que este dosificaría el detergente automáticamente.
El detergente se dosifica como un polvo.

[0063] El lavavajillas usado se carga con los artículos siguientes, de los cuales algunos son carga de lastre y otros se evalúan para determinar el rendimiento:

- 35 3x ensaladeras de Tupperware, 600ml,
2x, platos de plástico KALAS, 900.969.08 / 13643, de IKEA,
3x platos de comida básicos p220 - ocean de Rosti Mepal,
2x platos SAN, azul, Ø 24cm de WACA,
1x copa de coñac de Schott Zwiesel,
2x vasos de cerveza Paris, 275ml, forma 4858-42, de Schott Zwiesel,
2x vasos de Cola, apilables, 22cl,
40 2x vasos de whisky Islande, 20cl, de Arcoroc
1x vaso de agua Mondial, 323ml, forma 7500, de Schott Zwiesel
7x platos negros, Teller flach Fahne 1030/20, de Bauscher
4x cuchillos (Vorspeise- //Dessertmes), tipo Berlín, 11 3806 6099, de WMF
1x cuchillo de postres Solid, SKU: 12.7906.6049, de WMF
45 4x platos de acero inoxidable, 200 x 40 x 1 mm,

[0064] Durante la prueba de rendimiento del abrillantador, el lavavajillas funciona 6 veces, de las cuales las últimas tres veces se realiza un lavado al día, después de lo cual se evalúa manualmente una selección de la carga del lavavajillas en manchas y películas. Los artículos evaluados son los vasos (vaso de agua Mondial, 323ml, forma 7500, de Schott Zwiesel; Schott Zwiesel, vaso de cerveza Paris, 275ml, forma 4858-42, de Schott Zwiesel; vaso de whisky Islande, 20cl, de Arcoroc; vaso de Cola, apilable, 22cl), dos ensaladeras (ensaladeras Tupperware, 600 ml), un plato de comida (plato de comida básico Rosti Mepal p220 - océano), un plato negro (Bauscher, plato negro, Teller flach Fahne 1030/20) y cuchillos (cuchillo (Vorspeise- //Dessertmes), tipo Berlín, 11 3806 6099 y cuchillo de postres sólido, SKU: 12.7906.6049, de WMF). Estos artículos se reagrupan en las categorías: vidrio, plástico, cerámica y acero.

10 [0065] El número de manchas, la intensidad de las manchas y la intensidad de las películas en los artículos en el lavavajillas se evalúan manualmente según la siguiente escala.

- 10 = sin manchas / sin películas
 9 = intensidad o número de manchas / intensidad de películas muy bajos
 8 = puntuación intermedia
 7 = intensidad o número de manchas / intensidad de películas bajos
 6 = puntuación intermedia
 5 = intensidad o número de manchas / intensidad de películas medios
 4 = puntuación intermedia
 3 = intensidad o número de manchas / intensidad de películas altos
 2 = puntuación intermedia
 1 = intensidad o número de manchas / intensidad de películas muy altos

[0066] La puntuación de las manchas es el promedio de la puntuación obtenida en vista de la intensidad de las manchas y el número de manchas encontradas en los artículos evaluados.

[0067] El agua usada para la primera serie de pruebas es agua del grifo de Heerde, Países Bajos, que se ha endurecido hasta 21 grados alemanes de dureza, mediante la adición de soluciones acuosas de cloruro de calcio, sulfato de magnesio y bicarbonato de sodio. El agua usada contiene iones de calcio y magnesio en una proporción de aproximadamente 3,5:1 y entre 4 y 5,5 mmol de HCO₃⁻ por litro.

[0068] El agua usada para la segunda y tercera serie de pruebas es agua de grifo de Heerde, los Países Bajos, que se ha endurecido hasta 21 grados de dureza alemana, mediante la adición de soluciones acuosas de cloruro de calcio, sulfato de magnesio y bicarbonato de sodio. El agua usada contiene iones de calcio y magnesio en una proporción de aproximadamente 3:1 y entre 3,5 y 5 mmol de HCO₃⁻ por litro.

[0069] En la primera serie de pruebas, el rendimiento en las manchas y las películas de una composición de referencia (ADD1) se compara con el rendimiento en las manchas y las películas de una composición que comprende un derivado catiónico de un polisacárido que cumple con los requisitos de la presente invención (Catin® 350) (ADD2) y con el rendimiento en las manchas y las películas de una composición que comprende un polímero catiónico que no cumple con los requisitos de la presente invención (ADD3).

[0070] El rendimiento en las manchas de las composiciones ADD1, ADD2 y ADD3 se muestra en la tabla 6. El rendimiento en las películas de las composiciones ADD1, ADD2, ADD3 se muestra en la tabla 7. El rendimiento total (manchas * películas) de las composiciones ADD1, ADD2 y ADD3 se muestra en la tabla 8.

Tabla 6: Rendimiento en las manchas de ADD1, ADD2 y ADD3

	Vidrios	Plásticos	Cerámicas	Cuchillos	(promedio) Total
ADD1	5,2	4,0	6,0	7,0	5,5
ADD2	6,9	5,2	7,0	7,0	6,5
ADD3	5,7	5,0	6,3	7,0	6,0

Tabla 7: Rendimiento en las películas de ADD1, ADD2 y ADD3

	Vidrios	Plásticos	Cerámicas	Cuchillos	(promedio) Total
ADD1	3,9	4,8	4,0	6,7	4,9
ADD2	4,9	5,5	4,3	4,3	4,8
ADD3	3,5	5,0	3,7	5,3	4,4

Tabla 8: Rendimiento total (en las manchas * películas) de ADD1, ADD2 y ADD3

	Total de manchas	Total de películas	Total de manchas * películas
ADD1	5,5	4,9	26,95
ADD2	6,5	4,8	31,20
ADD3	6,0	4,4	26,40

[0071] De la tabla 6, se puede deducir que las composiciones ADD2 y ADD3 muestran un buen rendimiento en las manchas. La composición de ADD2 (que comprende un aditivo que cumple con los requisitos de la presente invención) muestra un rendimiento ligeramente mejor que la composición ADD3 (que comprende un aditivo que no cumple con los requisitos de la presente invención). De la tabla 7 se puede deducir que el rendimiento en las películas de la composición ADD2 (que comprende un aditivo que cumple con los requisitos de la presente invención) permanece casi sin cambios en comparación con el rendimiento de la composición de referencia ADD1. El rendimiento en las películas de la ADD3 (que comprende un aditivo que no cumple con los requisitos de la presente invención) se reduce en comparación con el rendimiento de la composición de referencia ADD1. El rendimiento total de la composición ADD2 (que comprende un aditivo que cumple con los requisitos de la presente invención) es superior al rendimiento total de la composición de referencia ADD1; el rendimiento total de la composición ADD3 (que comprende un aditivo que no cumple con los requisitos de la presente invención) es inferior al rendimiento total de la composición de referencia ADD1.

[0072] En la segunda serie de pruebas, el rendimiento en las manchas y las películas de una composición de referencia que no comprende ningún derivado catiónico de un polisacárido (ADD7) se compara con el rendimiento en las manchas y las películas de una composición que comprende inulina catiónica en la misma concentración que tiene diferentes grados de sustitución (ADD9 que tiene un grado de sustitución de 0,35; ADD10 que tiene un grado de sustitución de 0,68 y ADD11 que tiene un grado de sustitución de 1,28). El rendimiento en las manchas de las composiciones se muestra en la tabla 9, el rendimiento en las películas se muestra en la tabla 10 y el rendimiento total (en las manchas * películas) se muestra en la tabla 11.

Tabla 9: Rendimiento en las manchas de ADD7, ADD9, ADD10 y ADD11

	Vidrios	Plásticos	Cerámicas	Cuchillos	(promedio) Total
ADD7	2	4	2,7	7,0	3,9
ADD9	7	3,7	7,0	7,0	6,2
ADD10	7	4,0	7,0	7,0	6,3
ADD11	7	5,1	7,0	7,0	6,5

Tabla 10: Rendimiento en las manchas de ADD7, ADD9, ADD10 y ADD11

	Vidrios	Plásticos	Cerámicas	Cuchillos	(promedio) Total
ADD7	4,9	4,2	4,0	4,7	4,4
ADD9	3,9	4,5	3,3	3,7	3,9
ADD10	3,6	4,0	2,7	3,0	3,3
ADD11	3,3	4,2	2,3	2,7	3,1

Tabla 11: Rendimiento total (en las manchas * películas) de ADD7, ADD9, ADD10 y ADD11

	Total de manchas	Total de películas	Total de manchas * películas
ADD7	3,9	4,4	17,16
ADD9	6,2	3,9	24,18
ADD10	6,3	3,3	20,79
ADD11	6,5	3,1	20,15

[0073] De la tabla 9 se puede deducir que todas las composiciones ADD9, ADD10 y ADD11 tienen un rendimiento mejorado en las manchas, en comparación con la composición de referencia ADD7. De la tabla 10 se puede deducir que el rendimiento en las películas disminuye al aumentar el grado de sustitución. El mejor rendimiento en las manchas se obtiene para una inulina catiónica que tiene un grado de sustitución menor de 0,68. De la tabla 11 se puede deducir que el rendimiento total de las composiciones ADD9 a ADD11 aumenta en comparación con la composición de referencia ADD7, incluso para las composiciones con un alto grado de sustitución (por ejemplo, ADD10, que tiene un grado de sustitución de 0,68 y ADD11 que tiene un grado de sustitución de 1,28).

[0074] La tercera serie de pruebas comprende la comparación del rendimiento en las manchas y las películas de las composiciones que comprenden un derivado catiónico de un polisacárido, de manera más particular, una inulina catiónica que tiene un grado de sustitución de 0,35 (denominada Catín® 350) en concentraciones diferentes. La composición ADD12 comprende Catín® 350 en una concentración de 0,04 % en peso, la composición ADD13 comprende Catín® 350 en una concentración de 0,08 % en peso, la composición ADD9 comprende Catín® 350 en una concentración de 0,13 % en peso, y la composición ADD14 comprende Catín® 350 en una concentración de 0,38 % en peso. El rendimiento en las manchas de las composiciones se muestra en la tabla 12, el rendimiento en las películas se muestra en la tabla 13 y el rendimiento total se muestra en la tabla 14.

Tabla 12: Rendimiento en las manchas de ADD12, ADD13, ADD9 y ADD14

	Vidrios	Plásticos	Cerámicas	Cuchillos	(promedio) Total
ADD12	6,8	4,2	7,0	7,0	6,2
ADD13	7,0	4,8	7,0	7,0	6,5
ADD9	7,0	4,2	7,0	7,0	6,3
ADD14	7,0	4,5	7,0	7,0	6,4

Tabla 13: Rendimiento en las películas de ADD12, ADD13, ADD9 y ADD14

	Vidrios	Plásticos	Cerámicas	Cuchillos	(promedio) Total
ADD12	4,3	4,5	4,3	4,0	4,3
ADD13	4,7	4,5	4,3	4,0	4,4
ADD9	4,3	4,5	4,0	4,0	4,2
ADD14	4,8	5,0	4,3	4,0	4,5

Tabla 14: Rendimiento total (en las manchas * películas) de ADD12, ADD13, ADD9 y ADD14

	Total de manchas	Total de películas	Total de manchas * películas
ADD12	6,2	4,3	26,66
ADD13	6,5	4,4	28,60
ADD9	6,3	4,2	26,46
ADD14	6,4	4,5	28,80

[0075] De la tabla 12, la tabla 13 y la tabla 14 se puede deducir que el rendimiento en las manchas y el rendimiento en las películas para las composiciones ADD12, ADD13, ADD9 y ADD14 es similar. La concentración del derivado catiónico del polisacárido (Catín® 350) no tiene ninguna influencia (o tiene muy poca) en el rendimiento en las manchas ni en el rendimiento en las películas.

[0076] Aunque el solicitante no quiere estar sujeto a ninguna teoría, se cree que al usar un derivado catiónico de un polisacárido que tiene un peso molecular promedio, un grado de sustitución y una solubilidad en agua como se especifica, se obtiene un óptimo, mediante el cual se forma una capa polimérica sobre los sustratos de superficie dura que muestran una adhesión apropiada en los sustratos de superficie dura.

REIVINDICACIONES

1. Composición detergente para lavavajillas automático que comprende al menos un derivado catiónico de un polisacárido, donde dicho derivado catiónico de un polisacárido es un derivado de un polisacárido que comprende un grupo catiónico y tiene un peso molecular promedio inferior a 30000 g/mol y un grado de sustitución que varía entre 0,1 y 3, donde el grupo catiónico comprende un grupo amonio cuaternario, un grupo sulfonio o un grupo fosfonio, y donde dicho derivado catiónico de un polisacárido comprende un derivado catiónico de fructano, donde la composición detergente para lavavajillas automático comprende además uno o más seleccionados de entre los inhibidores de corrosión, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, agentes de antiredeposición, enzimas y constructores seleccionados de entre fosfonatos, silicatos, y aluminosilicatos.
2. Composición detergente para lavavajillas automático según la reivindicación 1, donde el grupo catiónico es un grupo amonio cuaternario.
3. Composición detergente para lavavajillas automático según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde dicho al menos un derivado catiónico de un polisacárido tiene una solubilidad en agua a una temperatura de 25 °C de al menos el 20 % en peso.
4. Composición detergente para lavavajillas automático según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho derivado catiónico de un polisacárido tiene un peso molecular promedio que varía entre 1000 g/mol y 15000 g/mol.
5. Composición detergente para lavavajillas automático según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho derivado catiónico de un polisacárido tiene un grado de sustitución que varía entre 0,20 y 2.
6. Composición detergente para lavavajillas automático según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho derivado catiónico de un polisacárido tiene una solubilidad en agua a una temperatura de 25°C de al menos el 40 % en peso.
7. Composición detergente para lavavajillas automático según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho derivado catiónico de fructano comprende una inulina catiónica.
8. Composición detergente para lavavajillas automático según la reivindicación 7, donde dicha inulina catiónica tiene un peso molecular promedio inferior a 30000 g/mol y un grado de sustitución que varía entre 0,1 y 3.
9. Composición detergente para lavavajillas automático según la reivindicación 7, donde dicha inulina catiónica tiene un peso molecular promedio que varía entre 1000 g/mol y 15000 g/mol, un grado de sustitución que varía entre 0,15 y 2 y una solubilidad en agua a una temperatura de 25 °C de al menos el 20 % en peso.
10. Composición detergente para lavavajillas automático según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho derivado catiónico de un polisacárido está presente en la composición detergente en una concentración que varía entre el 0,01 % en peso y el 2 % en peso.
11. Composición detergente para lavavajillas automático según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha composición detergente también comprende uno o más surfactantes, catalizadores de blanqueo, colorantes, polímeros, agentes complejantes, perfumes y/o auxiliares de proceso.
12. Método para reducir, limitar o prevenir la aparición de manchas y/o películas en los sustratos de superficie dura durante el aclarado y/o el lavado de dichos sustratos de superficie dura, donde dicho método comprende el paso de poner en contacto dichos sustratos de superficie dura con una composición detergente para lavavajillas automático, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Método según la reivindicación 12, donde dicho método comprende los pasos de
 - proporcionar una composición detergente para lavavajillas automático, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en un lavavajillas automático; y
 - poner en funcionamiento el lavavajillas automático.
14. Uso de una composición detergente para lavavajillas automático, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para reducir, limitar o evitar la aparición de manchas y/o películas en los sustratos de superficie dura durante el aclarado y/o el lavado de dichos sustratos de superficie dura.