

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 454**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2016 E 16164577 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3228690**

54 Título: **Composición de limpieza para lavavajillas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.01.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LETZELTER, NATHALIE SOPHIE;
WARD, GLENN STEVEN;
GOODWIN, JAMES ELLIOT;
SCIALLA, STEFANO;
HULSKOTTER, FRANK;
RUEBENACKER, MARTIN y
FLORES-FIGUEROA, AARON**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones:

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

ES 2 802 454 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 de limpieza para lavavajillas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de limpieza, en particular una composición de limpieza para lavavajillas que comprende un polímero dispersante y un polímero persistente en la superficie de modificación superficial. La composición es buena para prevenir la formación de manchas y proporciona un buen brillo.

10

Antecedentes de la invención

El papel de una composición de lavado de vajillas es doble: limpiar la vajilla sucia y dejarla brillante. De forma típica cuando el agua se seca de las superficies, quedan marcas de agua, barrillo o manchas. Estas marcas de agua se pueden deber a que, cuando se evapora el agua de la superficie, deja depósitos de minerales que estaban presentes como sólidos disueltos en el agua, por ejemplo iones calcio, magnesio y sodio y sales de los mismos, o también que pueden ser depósitos de suciedad transportada por el agua o incluso residuos del producto limpiador. Durante este trabajo, se ha observado que este problema puede agravarse con algunas composiciones de limpieza que modifican la superficie de la vajilla durante el proceso de lavado en lavavajillas, de modo que después del aclarado, gotas o perlas individuales de agua permanecen en la superficie en lugar de drenar. Después, estas gotículas o perlas se secan dejando manchas o marcas perceptibles, conocidas como marcas de agua. Este problema es especialmente evidente sobre superficies de cerámica, acero, plástico, vidrio y pintadas.

15

20

25

El documento WO 02/074891 A2 describe una bolsita soluble en agua que comprende una composición detergente que tiene un blanqueador encapsulado.

30

El documento WO 2011/066136 A1 describe un método para enjuagar vajilla limpia que comprende las etapas de: (a) limpiar vajilla en un lavavajillas automático; y (b) durante el ciclo de aclarado de dicho lavavajillas, aclarar dicha vajilla con una composición coadyuvante del aclarado que comprende: al menos un polímero de injerto que comprende una cadena principal de ácido acrílico y cadenas secundarias alcoxiladas, comprendiendo dicho polímero un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 20.000, comprendiendo dicho polímero de injerto de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de un óxido de alquileño; un ácido; y un tensioactivo no iónico.

35

El documento FR 2 796 392 A1 describe una composición de limpieza que comprende al menos un tensioactivo o al menos un soporte cosmético y un copolímero soluble en agua o dispersable en agua que comprende, en forma de unidades polimerizadas: (a) al menos un compuesto monomérico; (b) al menos un monómero hidrófilo que tiene una función de carácter ácido copolimerizable con (a) y que puede ionizarse en el medio donde se va a utilizar; (c) opcionalmente, al menos un compuesto monomérico hidrófilo etilénicamente insaturado de carga neutra que tiene uno o varios grupos hidrófilos, copolimerizable con (a) y (b).

40

US 2005/113280 A1 divulga una composición detergente que tiene un copolímero que contiene grupos de óxido de polialquileño y átomos de nitrógeno cuaternarios y un sistema tensioactivo para eliminar la suciedad arcillosa y con ventajas antirredósito sobre superficies tales como telas y superficies duras.

45

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de lavado de vajillas que deja la vajilla lavada brillante y con una menor incidencia o sin ninguna mancha.

Resumen de la invención

50

Según el primer aspecto de la invención, se proporciona una composición de limpieza para lavavajillas según la reivindicación 1. La composición comprende una combinación de dos polímeros: un polímero dispersante y un polímero persistente en la superficie de modificación superficial.

55

La composición de limpieza de la invención modifica la superficie de la vajilla lavada. En el caso del vidrio, una vez que el vidrio se ha lavado con la composición de la invención, el ángulo de contacto con agua desionizada, medido tras un ciclo de lavavajillas en presencia de suciedad es inferior a aproximadamente 50°, preferiblemente de aproximadamente 30°, más preferiblemente de aproximadamente 38° a aproximadamente 48°, más preferiblemente de aproximadamente 40° a aproximadamente 48 °C.

60

El polímero persistente en la superficie de modificación superficial modifica las superficies, tales como vidrio, de manera que el agua drene formando escurriduras que rápidamente se alejan de la superficie de vidrio sin dejar marcas. Esto reduce o evita la formación de manchas y contribuye a un buen brillo de la vajilla.

65

La combinación de los dos polímeros en la composición de la invención proporciona una buena limpieza y prevención de la formación de manchas, dando como resultado de este modo una vajilla brillante.

Según un segundo aspecto de la invención se proporciona un método para lavado de vajilla usando el producto de la invención. La vajilla limpia según el método de la invención queda con una cantidad reducida de manchas y muy brillante.

5 Según el último aspecto de la invención, se proporciona el uso de la composición de la invención para reducir la formación de manchas en un lavavajillas.

Los elementos de la composición de la invención descritos con respecto al primer aspecto de la invención se aplican, *cambiando lo necesario*, al segundo y tercer aspectos de la invención.

10

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una comparación de drenaje de agua en dos vasos. Uno de los vasos solamente está acondicionado y el otro vaso se expuso a un polímero persistente en la superficie de modificación superficial.

15

La Figura 2 muestra el fondo de cubetas de acero inoxidable lavadas con composiciones comparativas (Composiciones C y D) y con la composición de la invención (Composición E).

20

Descripción detallada de la invención

La presente invención abarca una composición de limpieza para lavavajillas, que comprende un polímero dispersante y un polímero persistente en la superficie de modificación superficial. La composición reduce en gran medida la formación de manchas y proporciona una limpieza y brillo excelentes. La invención también abarca un método para lavado automático de vajillas, utilizando la composición y el uso de la composición para reducir la formación de manchas en lavavajillas.

25

Para los fines de esta invención “vajilla” abarca vajilla y cubertería, utensilios de cocina y cualesquiera elementos para contener/manipular alimentos utilizados en la preparación de comida, su cocinado y/o su ingestión. La vajilla normalmente está hecha de cerámica, acero inoxidable, plástico o vidrio.

30

Método de ensayo para medición del ángulo de contacto con agua desionizada

El ángulo de contacto de agua desionizada en vasos lavados en un lavavajillas con la composición para lavavajillas de la invención en presencia de suciedad se mide según el siguiente protocolo.

35

Cuatro vasos nuevos de tipo tubo (tales como los de número de pieza Libbey® 158LIB Heavy Base 20 Oz. Ice Tea Glass Tumbler, de Libbey Inc, Toledo, Ohio, EE. UU.) se acondicionaron mediante lavado con una composición de limpieza para lavavajillas exenta de fosfato (tal como la composición de limpieza para lavavajillas especificada en la presente descripción como la Composición A del Ejemplo 1), y después, los vasos se volvieron a lavar con 20 g de ácido cítrico en polvo de calidad alimentaria. Ambos lavados se llevan a cabo usando un lavavajillas Miele GSL (Miele Co. Ltd, Oxon, Reino Unido) o equivalente, en un programa de lavado normal a 50 °C, con agua blanda (3 gpg US).

40

Después de acondicionarse como se ha descrito anteriormente en la presente descripción, los vasos se lavaron con la composición de la invención colocando los cuatro vasos sobre el estante superior del lavavajillas y colocando dos recipientes de plástico que contenían 50 g de suciedad ATS congelada (como se detalla más adelante en la presente descripción) en un lavavajillas Miele GSL (Miele Co. Ltd, Oxon, Reino Unido) o equivalente, al inicio del lavado principal, al mismo tiempo que la composición de limpieza. Se utiliza un programa de lavado normal a 50 °C con agua dura (20 gpg US). Los vasos se retiran al final del ciclo de lavado completo y se mide el ángulo de contacto de agua desionizada rápidamente y con gran cuidado para evitar la contaminación de la superficie exterior del vidrio.

45

50

Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron usando un instrumento Krüss MobileDrop (tal como el MobileDrop modelo GH11, de Krüss GmbH, Hamburgo, Alemania), y el programa informático adjunto (tal como el programa Drop Shape Analysis 2). Las mediciones se realizaron utilizando agua desionizada a 20 °C. Se realizaron seis mediciones en el exterior de cada vaso individual, con las seis gotas distribuidas uniformemente alrededor del perímetro del vidrio. Se miden y promedian imágenes de ambos lados de cada gota, y se notifica el valor promedio total medido para todas las gotas.

55

La composición de suciedad ATS congelada se preparó usando los siguientes ingredientes e instrucciones de preparación:

Ingrediente de suciedad	Peso	Tolerancia
Almidón de patata - (tal como Tapiak (Fécula))	136 g	± 0,5 g
Harina de trigo - (tal como Rochambeau (Farine de ble))	109,5 g	± 0,5 g
Aceite vegetal - (tal como Asda)	108 g	± 0,5 g
Margarina - (tal como Stork)	108 g	± 0,5 g

Manteca de cerdo (tal como Asda)	108 g	± 0,5 g
Nata líquida	219 g	± 0,5 g
Aditivo de horneado - (tal como Asda Best para horneado)	108 g	± 0,5 g
Contenido de huevos de gallina grandes	219 g	± 0,5 g
Leche entera (tal como Asda Own)	219 g	± 0,5 g
Ketchup - (tal como Heinz)	75 g	± 0,5 g
Mostaza - Amora, (tal como Moutarde de Dijon)	100 g	± 0,5 g
Ácido benzoico - (tal como p. ej. de Fluka o equivalente)	18,5 g	± 0,2 g
Agua dura (20 gpg US)	918 g	± 1 g
Total	2446 g	

Preparación de suciedad:

1. Pesar las cantidades adecuadas de cada ingrediente como se ha detallado anteriormente.
- 5 2. Agregar agua al almidón de patata, calentar en una cacerola hasta que se forme un gel. Dejar que el recipiente se enfríe a temperatura ambiente durante la noche.
3. Añadir el Ketchup y la mostaza a un cuenco y mezclar intensamente con un mezclador de alimentos (tal como un Blixer Coupe 5 VV a velocidad 6)) hasta que estén completamente combinados, aproximadamente 1 minuto.
- 10 4. Fundir margarina (1 minuto), manteca de cerdo (2 minutos) y el aditivo de horneado (1 minuto) individualmente en un microondas (máxima potencia 750 W) y dejar enfriar hasta temperatura ambiente (15 min), después mezclar intensamente.
- 5 5. Añadir harina de trigo y ácido benzoico en un recipiente y mezclar vigorosamente.
- 6 6. Cascar aproximadamente 6 huevos grandes en un cuenco y mezclar el contenido de los huevos intensamente (1 min).
- 15 7. Pesar 219 g del contenido de los huevos en un cuenco. Añadir 219 g de aceite vegetal a los huevos y agitar utilizando una batidora manual (1 min)
- 8 8. Mezclar la nata y la leche en un cuenco (1 min)
- 9 9. Añadir todos los ingredientes conjuntamente a un recipiente grande y mezclar intensamente durante 10 min usando el mezclador de alimentos (tal como Blixer Coupe 5 VV a velocidad 6)
- 20 10. Pesar lotes de 50 g de esta mezcla en recipientes de plástico y congelar a aproximadamente -18 °C.

Polímero persistente en la superficie de modificación superficial

25 La composición de limpieza de la invención comprende preferiblemente de aproximadamente 0,01 % a 10 %, más preferiblemente de 0,05 % a 8 %, especialmente de 0,1 % a 5 %, en peso de la composición de limpieza, del polímero persistente en la superficie de modificación superficial.

30 El polímero persistente en la superficie de modificación superficial de la composición de la invención proporciona un perfil de drenaje de agua muy característico para el vidrio. Cuando un vidrio se ha tratado con una composición acuosa que comprende el polímero y después se enjuaga con agua, el agua corre por el vidrio formando escurriduras estrechas o "dedos de agua" en comparación con el vidrio no tratado de referencia donde el agua se drena como una 'película de agua' uniforme, como se ilustra en la Figura 1.

35 Estas escurriduras o 'dedos de agua' se desvanecen o desaparecen muy rápidamente del vidrio después de su formación, sin dejar evidencias de la presencia de estas escurriduras o 'dedos de agua'.

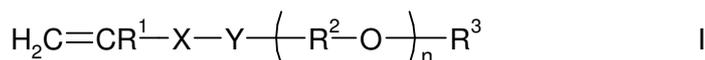
Método de ensayo del polímero Surface-Modification Surface-Substantive (Persistente en la superficie de modificación superficial - SMSS).

40 Para evaluar si un polímero es un polímero surface-Modification Surface-Substantive (persistente en la superficie de modificación superficial - SMSS) dentro del significado de la invención, se realiza el siguiente ensayo: Un vaso acondicionado (lavado en un lavavajillas en agua blanda a 50 °C con una composición de limpieza exenta de fosfato, y después se volvió a lavar con 20 g de ácido cítrico en polvo de calidad alimentaria, como se detalla en la presente descripción en la sección de instrucciones del método para la medición del ángulo de contacto), se sumergió en una
45 solución que comprendía 05 g de polímero de ensayo en 5 l de agua desionizada durante 20 min. Después, el vaso húmedo se colocó invertido (es decir, al revés) sobre un bastidor de soporte y se enjuagó con agua teñida. El agua teñida comprendía 6000 ml de agua desionizada teñida con 8 ml de colorante líquido azul de sanolina EHRL (Clariant International Ltd, Muttenz, Suiza). 100 ml de agua teñida se salpicaron sobre la pared exterior del vaso invertido con una jeringuilla que tenía una salida de 2 mm de diámetro. El comportamiento de flujo del agua teñida se observó visualmente.
50 Se considera que el polímero de ensayo es un polímero persistente en la superficie de modificación superficial si se observa que el agua coloreada crea escurriduras mientras se drena, a diferencia de crear solamente una lámina continua mientras se drena (como se ilustra en la Figura 1).

5 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el polímero persistente en la superficie de modificación superficial actúa facilitando un drenaje eficaz de la solución de lavado y/o del agua de aclarado al formar escurriduras. Esto ayuda a evitar la generación de gotitas acuosas que, al secarse, pueden dar como resultado la deposición de residuos sobre la superficie de la vajilla y la consiguiente formación de manchas o rayas visibles. El polímero persistente en la superficie de modificación superficial tiene suficiente persistencia en la superficie para permanecer en la superficie de la vajilla durante los ciclos de aclarado, proporcionando así la acción de drenaje en la fase de aclarado incluso aunque el polímero persistente en la superficie de modificación superficial se haya suministrado a la solución de lavado principal, junto con el resto de la composición de limpieza. Esto reduce o elimina la necesidad de un producto auxiliar de aclarado independiente. 10 La composición de la invención proporciona ventajas para la vajilla de vidrio, cerámica, y acero inoxidable.

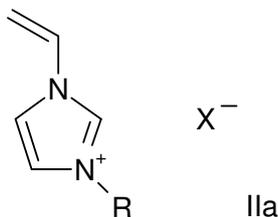
15 El polímero persistente en la superficie de modificación superficial es catiónico. Por 'polímero catiónico' se entiende en la presente memoria un polímero que tiene una carga positiva neta en las condiciones de uso. El polímero puede tener monómeros aniónicos, pero la carga neta cuando el polímero se utiliza en la composición de la invención durante una operación de lavado de vajillas es catiónico. La naturaleza catiónica del polímero persistente en la superficie de modificación superficial contribuye a su afinidad por superficies cargadas negativamente, tales como vidrio, cerámica y acero inoxidable.

20 El polímero persistente en la superficie de modificación superficial comprende monómeros seleccionados del grupo que comprende los monómeros de fórmula (I) (Monómero A) y los monómeros de fórmula IIa (Monómero B). El polímero comprende de 60 a 99 %, preferiblemente de 70 a 95 % y especialmente de 80 a 90 % en peso de al menos un monómero de poli(óxido de alquileo) monoetilénicamente insaturado de fórmula (I) (monómero A)



25 en donde Y de la fórmula (I) es -O-; X de la fórmula (I) es -CO-; R¹ de la fórmula (I) se selecciona de hidrógeno, metilo, y mezclas de los mismos; R² de la fórmula (I) es un radical etileno; R³ de la fórmula (I) es metilo; n de la fórmula (I) es un número entero de 15 a 60.

30 El polímero comprende de 1 a 40 %, preferiblemente de 2 a 30 % y especialmente de 5 a 25 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene nitrógeno cuaternizado de fórmula IIa (monómero B).



35 Los monómeros se seleccionan de forma que el polímero tenga un peso molecular promedio en peso (M_w) de 25,000 a 200.000 g/mol.

40 El polímero tiene, preferiblemente, una carga neta positiva cuando se disuelve en una solución acuosa con un pH de 5 o mayor.

El polímero puede también comprender monómeros C y/o monómero D. El monómero C puede comprender de 0 % a 15 %, preferiblemente de 0 a 10 % y especialmente de 1 a 7 % en peso del polímero de un monómero aniónico monoetilénicamente insaturado.

45 El monómero D puede comprender de 1 a 30 % y especialmente de 5 a 20 % en peso del polímero de otros monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados.

Monómero A

50 Un monómero A puede ser, por ejemplo:

(a) productos de reacción de ácido (met)acrílico con polialquilenglicoles que no están protegidos terminalmente, terminalmente protegido en un extremo por radicales alquilo; y

55 (b) éteres de alqueno de polialquilenglicoles que no están terminalmente protegidos o terminalmente protegidos en un extremo por radicales alquilo.

El monómero A preferido es (meta)acrilatos y ésteres de alilo, donde los acrilatos y fundamentalmente los metacrilatos resultan especialmente preferidos. Los ejemplos especialmente adecuados del monómero A son:

5 (a) (meta)acrilato y (met)acrilamida de metilpolietilenglicol (meta)acrilato, (meta)acrilato y (met)acrilamida de metilpolipropilenglicol, (meta)acrilato y (met)acrilamida de metilpolibutilenglicol, (meta)acrilato y (met)acrilamida de metilpoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (meta)acrilato y (met)acrilamida de etilpolietilenglicol, (meta)acrilato y (met)acrilamida de etilpolipropilenglicol, (meta)acrilato y (met)acrilamida de etilpolibutilenglicol, y (meta)acrilato y (met)acrilamida de etilpoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), cada uno con de 5 a 100, preferiblemente de 10 a 70 y especialmente preferiblemente de 20 a 60, unidades de óxido de alquileo, donde el acrilato de metilpolietilenglicol es preferido y el metacrilato de metilpolietilenglicol es especialmente preferido;

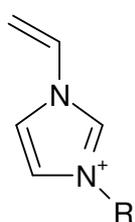
10 (b) alil éteres de etilenglicol y alil éteres de metiletilenglicol, alil éteres de propilenglicol y alil éteres de metilpropilenglicol cada uno con de 5 a 100, preferiblemente de 10 a 70 y especialmente preferiblemente de 20 a 60, unidades de óxido de alquileo.

La proporción de monómero en el polímero es de 60 % a 99 % en peso, preferiblemente de 70 % a 95 %, más preferiblemente de 75 % a 90 % en peso del polímero.

20 Monómero B

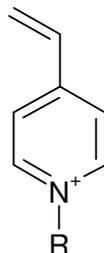
Un monómero B que es especialmente adecuado incluye los productos de cuaternización de 1-vinilimidazoles, de vinilpiridinas, de ésteres (met)acrílicos con aminoalcoholes, en particular N,N-di-C₁-C₄-alquilamino-C₂-C₆-alcoholes, de (met)acrilamidas que contienen amino, en particular N,N-di-C₁-C₄-alquilamino-C₂-C₆-alquilamidas del ácido (met)acrílico, y de dialilalquilaminas, en particular dialil-C₁-C₄-alquilaminas.

Los monómeros B adecuados tienen la fórmula Ila a Ild:



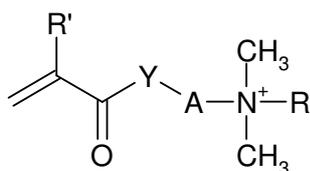
X⁻

Ila



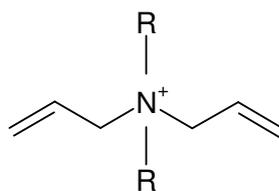
X⁻

I Ib



X⁻

I Ic



X⁻

I Id

30 en donde R de fórmula Ila a Ild se selecciona de alquilo C₁-C₄ o bencilo, preferiblemente metilo, etilo o bencilo; R' de la fórmula I Ic se selecciona independientemente de hidrógeno o metilo; Y de la fórmula I Ic se selecciona de -O- o -NH-; A de la fórmula I Ic se selecciona de alquileo C₁-C₆, preferiblemente de alquileo C₂-C₄ de cadena lineal o ramificada, en particular 1,2-etileno, 1,3 y 1,2-propileno o 1,4-butileno; X⁻ de la fórmula Ila a Ild se selecciona de haluro, tales como yoduro y preferiblemente cloruro o bromuro, alquilsulfato C₁-C₄, preferiblemente metilsulfato o etilsulfato, alquilsulfonato C₁-C₄, preferiblemente metilsulfonato o etilsulfonato, alquilcarbonato C₁-C₄; y mezclas de los mismos.

Los ejemplos específicos de monómero B preferidos que se pueden utilizar son:

40 (a) cloruro de 3-metil-1-vinilimidazolio, metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio, etilsulfato de 3-etil-1-vinilimidazolio, cloruro de 3-etil-1-vinilimidazolio y cloruro de 3-bencil-1-vinilimidazolio;

(b) cloruro de 1-metil-4-vinilpiridinio, sulfato de 1-metil-4-vinilpiridinio y cloruro de 1-bencil-4-vinilpiridinio;

45 (c) cloruro de 3-metacrilamido-N,N,N-trimetilpropan-1-aminio, cloruro de 3-acril-N,N,N-trimetilpropan-1-aminio, metilsulfato de 3-acril-N,N,N-trimetilpropan-1-aminio, cloruro de 3-metacril-N,N,N-trimetilpropan-1-aminio,

metilsulfato de 3-metacril-*N,N,N*-trimetilpropan-1-aminio, cloruro de 2-acrilamido-*N,N,N*-trimetiletan-1-aminio, cloruro de 2-acril-*N,N,N*-trimetiletan-1-aminio, metilsulfato de 2-acril-*N,N,N*-trimetiletan-1-aminio, cloruro de 2-metacril-*N,N,N*-trimetiletan-1-aminio, metilsulfato de 2-metacril-*N,N,N*-trimetiletan-1-aminio, etilsulfato de 2-acril-*N,N*-dimetil-*N*-etiletan-1-aminio, etilsulfato de 2-metacril-*N,N*-dimetil-*N*-etiletan-1-aminio y

5 (d) cloruro de dimetildialilamonio y cloruro de dietildialilamonio.

10 Un monómero B preferido se selecciona de cloruro de 3-metil-1-vinilimidazolio, metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio, cloruro de 3-metacril-*N,N,N*-trimetilpropan-1-aminio, cloruro de 2-metacril-*N,N,N*-trimetiletan-1-aminio, etilsulfato de 2-metacril-*N,N*-dimetil-*N*-etiletan-1-aminio y cloruro de dimetildialilamonio.

15 El polímero comprende de 1 % a 40 % en peso, preferiblemente de 2 % a 30 %, y especialmente preferiblemente de 5 a 20 % en peso del polímero, de Monómero B. La relación de peso del Monómero A al Monómero B es igual o mayor de 2:1, preferiblemente de 3:1 a 5:1.

Monómero C

20 Como componentes opcionales del polímero de la presente invención, también pueden utilizarse los monómeros C y D. El monómero C se selecciona de monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados. El monómero C adecuado puede seleccionarse de:

25 (a) ácidos α,β -monocarboxílicos insaturados que preferiblemente tienen de 3 a 6 átomos de carbono, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-metilenbutanoico, ácido crotonico y ácido vinilacético, dándose preferencia al ácido acrílico y al ácido metacrílico;

(b) ácidos dicarboxílicos insaturados, que tienen preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, tales como ácido itacónico y ácido maleico, anhídridos de los mismos, tales como anhídrido maleico;

30 (c) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados tales como ácido vinilsulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido metacril sulfónico, ácido m y p-estirenosulfónico, ácido (met)acrilamidometanosulfónico, ácido (met)acrilamidoetanosulfónico, ácido (met)acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-(meth)acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-butanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxiopropanosulfónico, acrilato del ácido metanosulfónico, acrilato del ácido etanosulfónico, acrilato del ácido propanosulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico y ácido 1-aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico; y

35 (d) ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados, tales como ácido vinilfosfónico y ácido m y p-estirenofosfónico.

40 El Monómero C aniónico puede estar presente en forma de ácidos libres solubles en agua o en forma de sal soluble en agua, especialmente en forma de metal alcalino y amonio, en particular alquilamonio, sales y siendo las sales preferidas las sales sódicas.

45 Un Monómero C preferido se puede seleccionar de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico y ácido vinilfosfónico, dándose especial preferencia a ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

La proporción de monómero C en el polímero puede ser de hasta 15 % en peso, preferiblemente de 1 % a 5 % en peso del polímero.

50 Si monómero C está presente en el polímero, entonces, la relación molar de monómero B a monómero C es mayor de 1. La relación de peso de Monómero A a monómero C es preferiblemente igual o mayor de 4:1, más preferiblemente igual o mayor de 5:1. De forma adicional, la relación de peso de monómero B a monómero C es igual o mayor de 2:1, y aún más preferible de 2,5:1 a menos de 20:1. Los polímeros que tienen estas relaciones pueden transmitir niveles eficaces de modificación superficial para reducir o disminuir la formación de manchas y proporcionar superficies brillantes.

55 Monómero D

Como componente opcional del polímero, también se puede utilizar el monómero D. El monómero D se selecciona de monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados seleccionados de:

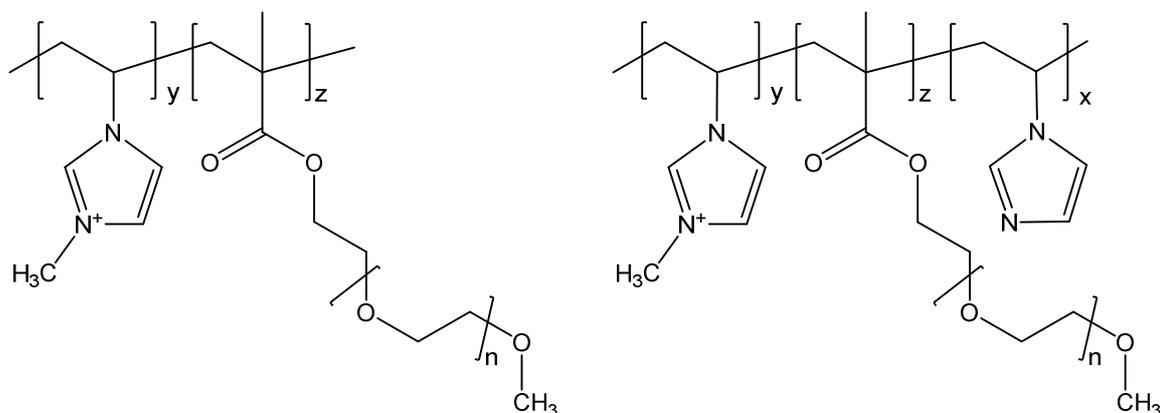
60 (a) ésteres de ácidos carboxílicos C_3 - C_6 monoetilénicamente insaturados, especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico, con alcoholes C_1 - C_{22} monohidroxilados, especialmente alcoholes C_1 - C_{16} ; e hidroxialquilésteres de ácidos carboxílicos C_3 - C_6 monoetilénicamente insaturados, especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico, con alcoholes C_2 - C_4 divalentes, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de cetilo, (met)acrilato de palmitilo y (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxibutilo;

- (b) amidas de ácidos carboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados, especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico, con alquilaminas C₁-C₁₂ y di(alquil C₁-C₄)aminas, tales como N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-terc-butil(met)acrilamida, N-terc-octil(met)acrilamida y N-undecil(met)acrilamida, y (met)acrilamida;
- (c) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₂-C₃₀ saturados, en particular ácidos carboxílicos C₂-C₁₄ tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo y laurato de vinilo;
- (d) éteres vinilalquílicos C₁-C₃₀, en particular ésteres vinilalquílicos C₁-C₁₈, tales como vinil metil éter, vinil etil éter, vinil n-propil éter, vinil isopropil éter, vinil n-butil éter, vinil isobutil éter, vinil 2-etilhexil éter y vinil octadecil éter;
- (e) N-vinilamidas y N-vinillactamas, tales como N-vinilformamida, N-vinil-N-metil-formamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona y N-vinilcaprolactama;
- (f) olefinas alifáticas y aromáticas, tales como etileno, propileno, α-olefinas C₄-C₂₄ en particular α-olefinas C₄-C₁₆, p. ej. butileno, isobutileno, diisobuteno, estireno y α-metilestireno y también diolefinas con un doble enlace activo, p. ej. butadieno;
- (g) nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Un monómero D preferido se selecciona de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilamida, acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinil metil éter, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol y N-vinilcaprolactama. N-vinilimidazol es especialmente preferido.

Si el monómero D está presente en el polímero, entonces la proporción de monómero D puede ser de 1 % a 30 %, más preferiblemente de 5 % a 20 % en peso del polímero.

Los polímeros preferidos de la presente invención incluyen:



en donde los índices y, y z son tales que la relación de monómero (z:y) es de 3:1 a 20:1 y los índices x y z son tales que la relación de monómero (z:x) es de 1.5:1 a 20:1, y el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de 25.000 a 200.000 g/mol.

Estos polímeros se pueden preparar mediante polimerización con radicales libres de los monómeros A y B y si se desea C y/o D. La polimerización con radicales libres de los monómeros se puede realizar por cualquier método conocido, dándose preferencia a los procesos de polimerización en solución y polimerización en emulsión. Los iniciadores de polimerización adecuados son compuestos que se descomponen térmica o fotoquímicamente (fotoiniciadores) para formar radicales libres, tales como benzofenona, acetofenona, éter de benzoína, bencil dialquil cetonas y derivados de los mismos.

Los iniciadores de polimerización se usan según los requisitos del material que se va a polimerizar, habitualmente en cantidades de 0,01 % a 15 %, preferiblemente de 5 % a 0,5 % en peso basado en los monómeros a polimerizar, y se pueden utilizar de forma individual o combinados entre sí.

En lugar de un Monómero B cuaternizado, también es posible utilizar las aminas terciarias correspondientes. En este caso, la cuaternización se realiza después de la polimerización haciendo reaccionar el copolímero resultante con agentes alquilantes, tales como haluros de alquilo, sulfatos de dialquilo y carbonatos de dialquilo, o haluros de bencilo, tales como cloruro de bencilo. Los ejemplos de agentes alquilantes adecuados que pueden mencionarse son, cloruro, bromuro y yoduro de metilo, cloruro y bromuro de etilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

El monómero C aniónico puede usarse en la polimerización ya sea en forma de los ácidos libres o en una forma parcial o totalmente neutralizada con bases. Los ejemplos específicos que se pueden citar son: solución de hidróxido sódico, solución de hidróxido potásico, carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina.

5 Para limitar las masas molares de los polímeros, se pueden agregar los reguladores habituales durante la polimerización, p. ej., mercaptocompuestos, tales como mercaptoetanol, ácido tioglicólico y disulfito sódico. Las cantidades adecuadas de regulador son de 0,1 % a 5 % en peso basado en los monómeros a polimerizar.

10 Otros polímeros preferidos pueden comprender combinaciones de Monómeros B, C y D, en donde el porcentaje molar del monómero B es mayor que el contenido molar del monómero C, proporcionando una carga positiva neta al copolímero.

15 Los polímeros para uso en la presente descripción comprenden (met)acrilato de metilpolietilenglicol como monómero y una sal potásica de 3-metil-1-vinilimidazolio como monómero B. Más preferiblemente, el polímero comprende 70 a 80 % en peso del polímero de (met)acrilato de metilpolietilenglicol y de 10 a 30 % en peso del polímero de una sal de 3-metil-1-vinilimidazolio. Se ha descubierto que estos polímeros reducen el número de manchas y formación de películas sobre superficies lavadas dejando las superficies brillantes.

20 También existen polímeros persistentes en la superficie de modificación superficial preferidos que comprenden (met)acrilato de metilpolietilenglicol como monómero, una sal potásica de 3-metil-1-vinilimidazolio como monómero B y N-vinilimidazol como monómero D.

Los copolímeros preferidos son aquellos en los que la unidad de etilenglicol se repite de 15 a 50.

25 Algunos polímeros comercialmente disponibles de la serie de PolyQuart de BASF pueden ser polímeros persistentes en la superficie de modificación superficial para la composición de la invención.

30 PolyQuart Ampho 149, un poliácido modificado, es un terpolímero acuoso que comprende cloruro de 3-metacrilamido-*N,N,N*-trimetilpropan-1-aminio (Monómero B), ácido 2-etilacrílico y ácido acrílico (Monómero C).

PolyQuat Pro A es también una poliamida catiónica, que comprende N-isopropilacril amida (Monómero D), cloruro de 3-metacrilamido-*N,N,N*-trimetilpropan-1-aminio (Monómero B), y el monómero sulfonado 2-acrilamida-2-metilpropanosulfonato (Monómero B).

35 Las series SOKALAN HP de BASF son homopolímeros o copolímeros basados en vinilpirrolidona, vinilimidazol y monómeros de carácter no iónico que también pueden utilizarse como polímeros persistentes en la superficie de modificación superficial dentro del significado de la invención.

40 Las combinaciones de polímeros persistentes en la superficie de modificación superficial también son útiles en la presente invención.

Polímero dispersante

45 El polímero dispersante se usa en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 %, preferiblemente de 15 a aproximadamente 0,2 %, más preferiblemente de 0,3 a % en peso de la composición.

El polímero dispersante puede suspender el calcio o carbonato de calcio en un proceso de lavado en lavavajillas.

50 El polímero dispersante tiene una capacidad de unión al calcio comprendida en el intervalo entre 30 y 250 mg de Ca/g de polímero dispersante, preferiblemente entre 35 y 200 mg de Ca/g de polímero dispersante, más preferiblemente de 40 a 150 mg de Ca/g de polímero dispersante a 25 °C. Para determinar si un polímero es un polímero dispersante dentro del significado de la invención, se realiza la siguiente determinación de la capacidad de unión al calcio según las siguientes instrucciones:

55 Método de ensayo de la capacidad de unión al calcio

La capacidad de unión al calcio a la que se hace referencia en la presente descripción se determina mediante titulación con un medidor de pH/iones, tal como el medidor de sobremesa Mettler Toledo SevenMulti™ y un electrodo de combinación PerfectION™ comb Ca. Para medir la capacidad de unión, un dispositivo de calentamiento y agitación adecuados para vasos o recipientes de tergotómetro se configura a 25 °C, y el electrodo de iones del medidor se calibra según las instrucciones del fabricante. Las concentraciones normalizadas para calibrar el electrodo deben comprender la concentración de ensayo y deberán medirse a 25 °C. Una solución madre de 1000 mg Ca/g se prepara añadiendo 3,67 g de CaCl₂·2H₂O en 1 l de agua desionizada, a continuación se realizan diluciones para preparar tres soluciones de trabajo de 100 ml cada una, comprendiendo respectivamente concentraciones 100 mg/g, 10 mg/g y 1 mg/g de Calcio. La solución de trabajo de 100 mg Ca/g se usó como concentración inicial en la valoración volumétrica, que se realiza a 25 °C. La fuerza iónica de cada solución de trabajo se ajusta añadiendo 2,5 g/l de NaCl a

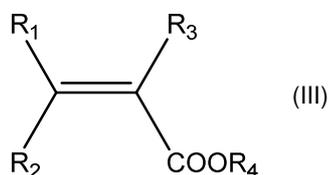
5 cada una. Los 100 ml de la solución de trabajo de 100 mg Ca/g se calienta y se agita hasta que alcanza 25 °C. La lectura inicial de la concentración de ion calcio se realiza cuando la solución alcanza 25 °C utilizando el electrodo de ion. Después se añade el polímero de ensayo en porciones a la solución de trabajo (en intervalos de 0,01 g/l) y se mide después de 5 minutos de agitación después de cada incremento de adición. La valoración volumétrica se detiene cuando la solución alcanza 1 mg/g de Calcio. El procedimiento de valoración volumétrica se repite con las dos soluciones de trabajo de concentración de calcio restantes. La capacidad de unión del polímero de ensayo se calcula como la pendiente lineal de las concentraciones de calcio medidas contra los gramos/l de polímero de ensayo añadido.

10 El polímero dispersante preferiblemente tiene una carga neta negativa cuando se disuelve en una solución acuosa con un pH mayor de 6.

15 El polímero dispersante puede también tener ésteres o amidas carboxílicos sulfonados, para aumentar la carga negativa a pH menor y mejorar sus propiedades dispersantes en agua dura. Los polímeros dispersantes preferidos son polímeros sulfonados/carboxilados, es decir, polímero que comprende tanto monómeros sulfonados como monómeros carboxilados.

Preferiblemente, los polímeros dispersantes son derivados sulfonados de ácidos policarboxílicos y pueden comprender dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes. Los copolímeros preferidos contienen:

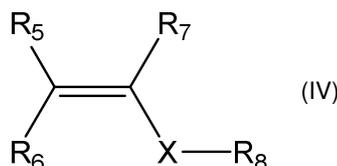
20 Al menos una unidad estructural derivada de un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (III):



25 en donde R₁ a R₃ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, metilo, grupos alquilo saturados lineales o ramificados que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, grupos alquenoilo lineales o ramificados monoinsaturados o poliinsaturados que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, grupos alquilo o alquenoilo sustituidos como se ha indicado anteriormente por -NH₂ o -OH, o -COOH, o COOR₄, donde R₄ se selecciona de hidrógeno, metal alcalino o un grupo alquilo o alquenoilo lineal o ramificado saturado o insaturado con de 2 a 12 átomos de carbono;

30 Los monómeros de ácido carboxílico preferidos incluyen uno o más de los siguientes: ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido 2 -fenilacrílico, ácido cinámico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido metacrílico, ácido 2 -etilacrílico, ácido metilmalónico, o ácido sórbico. Los más preferidos son los ácidos acrílico y metacrílico.

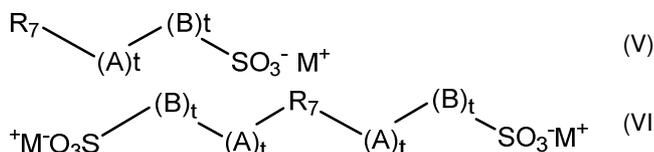
35 Opcionalmente, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



40 En donde R₅ a R₇ seleccionan independientemente entre grupos hidrógeno, metilo, fenilo o hidroxialquilo que contienen de 1 a 6 átomos de carbono y pueden formar parte de una estructura cíclica, X es un separador opcionalmente presente que se selecciona de -CH₂-, -COO-, -CONH- o -CONR₈-, y R₈ se selecciona de radicales alquilo saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono o radicales insaturados, preferiblemente aromáticos, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono.

45 Los monómeros no iónicos preferidos incluyen uno o más de los siguientes: buteno, isobuteno, penteno, 2-metilpent-1-eno, 3-metilpent-1-eno, 2,4,4-trimetilpent-1-eno, 2,4,4-trimetilpent-2-eno, ciclopenteno, metilciclopenteno, 2-metil-3-metil-ciclopenteno, hexeno, 2,3-dimetilhex-1-eno, 2,4-dimetilhex-1-eno, 2,5-dimetilhex-1-eno, 3,5-dimetilhex-1-eno, 4,4-dimetilhex-1-eno, ciclohexeno, metilciclohexeno, ciclohepteno, alfa olefinas que tienen 10 o más átomos de carbono tales como dec-1-eno, dodec-1-eno, hexadec-1-eno, octadec-1-eno y docos-1-eno, los monómeros aromáticos preferidos son estireno, alfa metilestireno, 3-metilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-propilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno; los monómeros de éster carboxílico son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, y (met)acrilato de behenilo; las amidas preferidas son N-metil acrilamida, N-etil acrilamida, N-t-butil acrilamida, N-2-etilhexil acrilamida, N-octil acrilamida, N-lauril acrilamida, N-estearil acrilamida, N-behenil acrilamida.

y al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de ácido sulfónico que tiene la fórmula general (V) y (VI):



en donde R_7 es un grupo que comprende al menos un enlace sp^2 , A es O, N, P, S, un enlace amido o éster, B es un grupo aromático monocíclico o policíclico o un grupo alifático, cada t es independientemente 0 o 1, y M^+ es un catión. En un aspecto, R_7 es un alqueno C2 a C6. En otro aspecto, R_7 es eteno, buteno o propeno.

Los monómeros sulfonados preferidos incluyen uno o más de los siguientes: ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aloloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y mezclas de dichos ácidos o sus sales solubles en agua.

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

En los polímeros, todos o alguno de los grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico pueden estar presentes en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido carboxílico y/o sulfónico en alguno o en todos los grupos ácidos puede estar sustituido con iones de metal, preferiblemente iones de metales alcalinos y, en particular, con iones de sodio.

El ácido carboxílico es preferiblemente ácido (met)acrílico. El monómero de ácido sulfónico es preferiblemente ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).

Los polímeros comerciales preferidos incluyen: Alcosperse 240, Aquatreat AR 540 y Aquatreat MPS suministrados por Alco Chemical; Acumer 3100, Acumer 2000, Acusol 587G y Acusol 588G suministrados por Rohm & Haas; Goodrich K-798, K-775 y K-797 suministrados por BF Goodrich; y ACP 1042 suministrado por ISP Technologies Inc. Los polímeros especialmente preferidos son Acusol 587G y Acusol 588G suministrados por Rohm & Haas.

Los polímeros dispersantes adecuados incluyen polímeros carboxílicos aniónicos de bajo peso molecular. Pueden ser homopolímeros o copolímeros con un peso molecular promedio en peso inferior que o igual a aproximadamente 200.000 g/mol, o inferior que o igual a aproximadamente 75.000 g/mol, o inferior que o igual a aproximadamente 50.000 g/mol, o de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 50.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 45.000 g/mol. El polímero dispersante puede ser un homopolímero de poliacrilato de bajo peso molecular, con un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 20.000, especialmente de 2.000 a 10.000, y de forma especial preferida de 3.000 a 5.000.

El polímero dispersante puede ser un copolímero de acrílico con ácido metacrílico, acrílico y/o metacrílico con ácido maleico y acrílico y/o metacrílico con ácido fumárico, con un peso molecular de menos de 70.000. Sus pesos moleculares están comprendidos en el intervalo de 2.000 a 80.000 y más preferiblemente de 20.000 a 50.000 y en particular de 30.000 a 40.000 g/mol, y una relación de (met)acrilato a segmentos de maleato o fumarato de 30:1 a 1:2.

El polímero dispersante puede ser un copolímero de acrilamida y acrilato que tiene un peso molecular de 3.000 a 100.000, alternativamente de 4.000 a 20.000, y también se puede usar un contenido de acrilamida de menos del 50 %, alternativamente de menos del 20 %, en peso del polímero dispersante. Alternativamente, este polímero dispersante puede tener un peso molecular de 4.000 a 20.000 y un contenido de acrilamida de 0 % a 15 %, en peso del polímero.

Los polímeros dispersantes adecuados en la presente descripción también incluyen homopolímeros y copolímeros de ácido itacónico.

Alternativamente, el polímero dispersante se selecciona del grupo que consiste en polialquileniminas alcoxiladas, policarboxilatos alcoxilados, polietilenglicoles, copolímeros de estireno, ésteres de sulfato de celulosa, polisacáridos carboxilados, copolímeros anfifílicos injertados y mezclas de los mismos.

5 Composición de limpieza para lavavajillas

La composición de limpieza para lavavajillas puede estar en cualquier forma física. Puede ser un polvo suelto, un gel o presentarse en forma de dosis unitaria. Preferiblemente, se encuentra en forma de dosis unitaria, las formas de dosis unitaria incluyen pastillas comprimidas y envases solubles en agua. La composición de limpieza para lavavajillas de la invención se presenta preferiblemente en forma de dosis unitaria y puede estar en cualquier forma física incluyendo sólida, líquida y en forma de gel. La composición de la invención es muy adecuada para su presentación en forma de un envase multicompartimental, más en particular un envase multicompartimental que comprende compartimentos con composiciones en formas físicas diferentes, por ejemplo, un compartimento que comprende una composición en forma sólida y otro compartimento que comprende una composición en forma líquida. La composición está preferiblemente envuelta por una película soluble en agua tal como poli(alcohol vinílico). Son especialmente preferidas las composiciones en forma de dosis unitaria envueltas en una película de poli(alcohol vinílico) que tienen un espesor de menos de 100 μm . La composición detergente de la invención pesa de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 gramos, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 gramos. Este intervalo de peso encaja cómodamente en un dispensador de lavavajillas. Aunque este intervalo supone una cantidad baja de detergente, el detergente se ha formulado de manera que proporcione todas las ventajas mencionadas anteriormente en la presente descripción.

La composición está preferiblemente exenta de fosfato. Por "exenta de fosfato" se entiende en la presente descripción que la composición comprende menos de 1 %, preferiblemente, menos de 0,1 % en peso de la composición de fosfato.

Se obtienen excelentes ventajas de limpieza y brillo con composiciones que comprenden el polímero persistente en la superficie de modificación superficial y los polímeros dispersantes de la invención y un agente complejante. Para los fines de esta invención, un "agente complejante" es un compuesto capaz de unir iones polivalentes tales como calcio, magnesio, plomo, cobre, zinc, cadmio, mercurio, manganeso, hierro, aluminio y otros iones polivalentes catiónicos para formar un complejo soluble en agua. El agente de complejante tiene una constante de estabilidad logarítmica ($[\log K]$) para Ca^{2+} de al menos 5, preferiblemente al menos 6. La constante de estabilidad, $\log K$, se mide en una solución de fuerza iónica 0,1, a una temperatura de 25 °C.

Preferiblemente la composición de la invención comprende un agente complejante aminocarboxilado, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en ácido metil glicina diacético (MGDA), sus sales y derivados de estos, ácido glutámico N,N-diacético (GLDA), sus sales y derivados de los mismos, ácido iminodisuccínico (IDS), sus sales y derivados de los mismos, carboximetilulina, sus sales y derivados y mezclas de los mismos. Un agente complejante especialmente preferido para su uso en la presente descripción se selecciona del grupo que consiste en MGDA y sales de los mismos, especialmente preferida para su uso en la presente descripción es la sal trisódica de MGDA. Preferiblemente, el agente complejante es la sal trisódica de MGDA y el polímero dispersante es un polímero sulfonado, que comprende más preferiblemente un monómero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, monómero.

Blanqueador

La composición de la invención comprende preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 %, aún más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 % de blanqueador en peso de la composición.

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son adecuados para su uso en la presente memoria. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. La sal inorgánica de perhidrato puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. De forma alternativa, la sal puede estar recubierta. Los recubrimientos adecuados incluyen sulfato sódico, carbonato sódico, silicato sódico y mezclas de los mismos. Dichos recubrimientos pueden aplicarse como una mezcla aplicada a la superficie o secuencialmente en capas.

Los percarbonatos de metal alcalino, especialmente el percarbonato sódico, es el blanqueador preferido para su uso en la presente memoria. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto.

El peroximonopersulfato de potasio es otra sal perhidratada inorgánica de utilidad en la presente memoria.

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos, especialmente el ácido dodecanodiperoico, el ácido tetradecanodiperoico y el ácido hexadecanodiperoico. El ácido monodiperazelaico y el ácido diperazelaico y el ácido monodiperbrasílico y el ácido diperbrasílico son también adecuados en la presente memoria. Los diacilperóxidos y tetracilperóxidos, por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo y el peróxido de dilauroilo, son otros peróxidos orgánicos que se pueden utilizar en el contexto de la presente invención.

Otros blanqueadores orgánicos típicos incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos concretos los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxycaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxycarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico).

10 Activadores del blanqueador

Los activadores del blanqueador son de forma típica precursores de perácidos orgánicos que potencian la acción blanqueadora durante el lavado a temperaturas de 60 °C e inferiores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente descripción incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxycarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 2 a 10 átomos de carbono, y/u ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas contienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a alquilendiaminas poliacyladas, en particular tetraacetilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimididas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil o isononanoiloxibenzenosulfonato (n-NOBS o iso-NOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxiados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Si está presente, la composición de la invención comprende de 0,01 a 5, preferiblemente de 0,2 a 2 % en peso de la composición de activador del blanqueador, preferiblemente TAED.

Catalizador del blanqueador

La composición de la presente memoria preferiblemente contiene un catalizador del blanqueador, preferiblemente un catalizador del blanqueador que contiene metal. Más preferiblemente, el catalizador del blanqueador que contiene metal es un catalizador del blanqueador que contiene un metal de transición, especialmente un catalizador del blanqueador que contiene manganeso o cobalto.

Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente memoria incluyen triazaciclonoano de manganeso y complejos relacionados; bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados; y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados.

Preferiblemente la composición de la invención comprende de 0,001 a 0,5, más preferiblemente de 0,002 a 0,05 % de catalizador del blanqueador en peso de la composición. Preferiblemente, el catalizador del blanqueador es un catalizador del blanqueador de manganeso.

Aditivo reforzante de la detergencia inorgánico

La composición de la invención preferiblemente comprende un aditivo reforzante de la detergencia inorgánico. Los aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en carbonato, silicato y mezclas de los mismos. El carbonato sódico es especialmente preferido para su uso en la presente memoria. Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 5 a 50 %, más preferiblemente de 10 a 40 % y especialmente de 15 a 30 % de carbonato de sodio en peso de la composición.

50 Tensioactivo

Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen tensioactivos no iónicos, preferiblemente las composiciones están exentas de otros tensioactivos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie, en particular para el descolgamiento para evitar la formación de películas y cercos, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto que los tensioactivos no iónicos pueden también ayudar a evitar la redeposición de la suciedad.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o el sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1 % en agua destilada, de entre 40 y 70 °C, preferiblemente entre 45 y 65 °C. Por "sistema tensioactivo no iónico" se entiende en la presente memoria una mezcla de dos o más tensioactivos no iónicos. Son preferidos para su uso en la presente memoria los sistemas de tensioactivos no iónicos. Parece que presentan propiedades de limpieza y acabado mejoradas, y una mejor estabilidad en el producto que los tensioactivos no iónicos individuales.

65

La temperatura de inversión de fase es la temperatura por debajo de la cual un tensioactivo, o una mezcla de los mismos, se reparte preferiblemente en la fase acuosa como micelas hinchadas de aceite, y por encima de la cual se reparte preferiblemente en la fase oleosa como micelas inversas hinchadas de agua. La temperatura de inversión de fase se puede determinar visualmente identificando la temperatura a la que aparece la turbidez.

La temperatura de inversión de fase de un tensioactivo o sistema no iónico puede determinarse del siguiente modo: se prepara una solución que contiene 1 % del tensioactivo o mezcla correspondiente en peso de la solución en agua destilada. La solución se agita suavemente antes del análisis de la temperatura de inversión de fase para garantizar que el proceso se lleva a cabo en equilibrio químico. La temperatura de inversión de fase se toma en un baño termostático sumergiendo las soluciones en tubos de ensayo de vidrio precintados de 75 mm. Para garantizar la ausencia de escapes, el tubo de ensayo se pesa antes y después de la medida de la temperatura de inversión de fase. La temperatura aumenta gradualmente a una velocidad inferior a 1 °C por minuto, hasta que la temperatura alcanza unos pocos grados por debajo de la temperatura de inversión de fase previamente estimada. La temperatura de inversión de fase se determina visualmente en el primer indicio de turbidez.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados, preparados por reacción de un monohidroxialcohol o alquilfenol con de 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles especialmente preferido al menos 16 moles, y aún más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos de alcohol alcoxlado que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo etoxilo y un grupo propoxilo. Para su uso en la presente memoria se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

Otros tensioactivos no iónicos adecuados son los polialcoholes oxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi representados por la fórmula:



en donde R_1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R_2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente de aproximadamente 1; y es un número entero con un valor de al menos 15, más preferiblemente de al menos 20.

Preferiblemente, el tensioactivo de fórmula I tiene al menos aproximadamente 10 átomos de carbono en la unidad epóxido terminal $[CH_2CH(OH)R_2]$. Los tensioactivos adecuados de la fórmula I son los tensioactivos no iónicos POLY-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo, en el documento WO 94/22800, publicado el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

Enzimas

Para facilitar la referencia, se va a utilizar en la presente memoria la siguiente nomenclatura para describir las variantes enzimáticas: Aminoácido(s) original(es); posición (posiciones) del (de los) aminoácido(s) sustituido(s). Se utilizan códigos de una letra IUPAC de enzima estándar para los aminoácidos.

Proteasas

Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluidas serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62), así como mutantes químicamente o genéticamente modificados de las mismas. Las proteasas adecuadas incluyen subtilisinas (EC 3.4.21.62), incluidas las derivadas de Bacillus, tales como Bacillus lentus, B. alkalophilus, B. subtilis, B. amiloliquefaciens, Bacillus pumilus y Bacillus gibsonii.

Las proteasas especialmente preferidas para el detergente de la invención son polipéptidos que demuestran al menos 90 %, preferiblemente al menos 95 %, más preferiblemente al menos 98 %, incluso más preferiblemente al menos 99 % y especialmente 100 % de identidad con la enzima natural derivada de Bacillus lentus, que comprende mutaciones en una o más, preferiblemente en dos o más y más preferiblemente en tres o más de las siguientes posiciones, usando el sistema de numeración BPN y las abreviaturas de aminoácidos que se ilustran en el documento WO00/37627:V68A, N87S, S99D, S99SD, S99A, S101G, S101M, S103A, V104N/I, G118V, G118R, S128L, P129Q, S130A, Y167A, R170S, A194P, V205I y/o M222S.

Con máxima preferencia, la proteasa se selecciona del grupo que comprende las mutaciones siguientes (sistema de numeración BPN) frente a cualquiera de PB92 natural (SEQ ID NO:2 del documento WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal PB92, salvo que comprende una variación natural de N87S).

(i) G118V + S128L + P129Q + S130A

(ii) S101M + G118V + S128L + P129Q + S130A

(iii) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + N248R

(iv) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + V244R

(v) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A

(vi) V68A + N87S + S101G + V104N

Las enzimas proteasas comerciales adecuadas incluyen las comercializadas con los nombres comerciales Savinase®, Polarzyme®, Kannase®, Ovozyme®, Everlase® y Esperase® de Novozymes A/S (Dinamarca), las comercializadas con los nombres comerciales Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase®, Ultimase® y Purafect OXP® de Genencor International, las comercializadas con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® de Solvay Enzyme, las comercializadas por Henkel/Kemira, especialmente BLAP.

Los niveles preferidos de proteasa en el producto de la invención incluyen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 7 y especialmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 mg de proteasa activa.

Amilasas

La enzima preferida para su uso en la presente memoria incluye alfa-amilasas, incluidas las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente (variantes). Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de Bacillus, tales como Bacillus licheniformis, Bacillus amyloliquefaciens, Bacillus stearothermophilus, Bacillus subtilis, u otra especie de Bacillus tales como Bacillus sp. NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, DSM 9375 (documento USP 7.153.818) DSM 12368, DSMZ n.º 12649, KSM AP1378 (documento WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (documento EP 1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:

(a) las variantes descritas en los documentos US 5.856.164 y WO99/23211, WO 96/23873, WO00/60060 y el documento WO 06/002643, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones en comparación con la enzima AA560 relacionada como ld. de sec. n.º 12 en el documento WO 06/002643:

9, 26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 195, 202, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 320, 323, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 458, 461, 471, 482, 484, preferiblemente que contienen también las deleciones de D183* y G184*.

(b) variantes que presentan al menos 95 % de identidad con la enzima natural de Bacillus sp.707 (ld. de sec. n.º 7 del documento US 6.093.562), especialmente las que comprenden una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente, dicha amilasa comprende una de las mutaciones M202L o M202T.

Las alfa-amilasas adecuadas comerciales incluyen DURAMYL®, LIQUEZYME®, TERMAMYL®, TERMAMYL ULTRA®, NATALASE®, SUPRAMYL®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE®, FUNGAMYL® y BAN® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), KEMZYM® AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlstrasse 27b A-1200 Viena Austria, RAPIDASE®, PURASTAR®, ENZYSE®, OPTISIZE HT PLUS® y PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc., Palo Alto, California) y KAM® (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokio 103-8210, Japón). Las amilasas especialmente preferidas para su uso en la presente memoria incluyen NATALASE®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE® y mezclas de las mismas.

Preferiblemente, el producto de la invención comprende al menos 0,01 mg, preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6, especialmente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 mg de amilasa activa.

Preferiblemente, la proteasa y/o amilasa del producto de la invención están en forma de granulados, los granulados comprenden menos de 29 % de sulfato de sodio en peso del granulado o del sulfato de sodio y la enzima activa (proteasa y/o amilasa) están en una relación de peso inferior a 4:1.

Inhibidor del crecimiento cristalino

Los inhibidores del crecimiento cristalino son materiales que se pueden unir a los cristales de carbonato de calcio y evitar el crecimiento adicional de especies tales como aragonito y calcita.

Un inhibidor del crecimiento cristalino especialmente preferido para su uso en la presente descripción es HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico). Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,01 a 5 %, más preferiblemente de 0,05 a 3 % y especialmente de 0,5 a 2 % de un inhibidor del crecimiento cristalino en peso del producto, preferiblemente HEDP.

Agentes para el cuidado de los metales

5 Los agentes para el cuidado de los metales pueden evitar o reducir el deslustre, la corrosión u oxidación de los metales, incluidos aluminio, acero inoxidable y metales no ferrosos, tales como plata y cobre. Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,1 % a 5 %, más preferiblemente de 0,2 % a 4 % y especialmente de 0,3 % a 3 % en peso del producto de un agente para el cuidado del vidrio preferiblemente el agente para el cuidado del vidrio es el benzotriazol (BTA).

Agentes para el cuidado del vidrio

10 Los agentes para el cuidado del vidrio protegen el aspecto de los artículos de vidrio durante el proceso de lavado en lavavajillas. Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,1 % a 5 %, más preferiblemente de 0,2 % a 4 % y especialmente de 0,3 % a 3 % en peso de la composición de un agente para el cuidado del metal, preferiblemente el agente para el cuidado del vidrio es un material que contiene cinc, especialmente una hidrocincita.

15 La composición de lavado para lavavajillas de la invención preferiblemente tiene un pH medido en una solución acuosa de 1 % en peso/volumen en agua destilada a 20 °C de aproximadamente 9 a aproximadamente 12, más preferiblemente de aproximadamente 10 a menos de aproximadamente 11,5 y especialmente de aproximadamente 10,5 a aproximadamente 11,5.

20 La composición de lavado para lavavajillas de la invención preferiblemente tiene una alcalinidad de reserva de aproximadamente 10 a aproximadamente 20, más preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 a un pH de 9,5 medido en NaOH con 100 gramos de producto a 20 °C.

25 Síntesis de polímero

Método GPC (SEC) para determinar el peso molecular del polímero

30 El peso molecular promedio en peso de los polímeros (Mw) se determina mediante Size Exclusion Chromatography (Cromatografía de exclusión molecular - SEC). Las condiciones de separación SEC fueron tres columnas de gel hidrófilo Vinylpolymer en agua destilada en la presencia de 0,1 % (p/p) de ácido trifluoroacético /0,1 M de NaCl a 35 °C. La calibración se realiza con un patrón de distribución estrecha de poli(2-vinilpiridina) de la empresa PSS, Alemania, con pesos moleculares Mw = 620 a Mw = 2.070.000

35 Polímero 1

80 % en peso de MPEG-MA (metacrilato de metilpolietilenglicol) con 45 de EO (óxido de etileno) y 20 % en peso de QVI (3-metil-1-vinilimidazolío)

40 En un recipiente agitado de 4 l, se introdujo agua (838,5 g) y se calentó a 90 °C bajo una corriente de nitrógeno. Una solución de Wako V50 (1,35 g, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en agua (12,15 g) se añadió durante 4 h y una solución de metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular ~ 2000 g/mol (50 %, 1080 g, Visiomer MPEG 2005 MA W, Evonik Industries) y 3-metil-1-vinil-1H-imidazolío-metil-sulfato (45 %, 300 g, BASF SE) durante 3 horas. La mezcla de polimerización se mantuvo a esta temperatura durante 30 min más después de finalizar ambas corrientes. Posteriormente, una solución de Wako V50 (3,38 g) en agua (30,38 g) se añadió durante 15 minutos, se agitó durante 1 h, después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La GPC dio valores de peso molecular promedio en peso de 143.000 g/mol.

Formulaciones ilustrativas

50

	Composiciones (g/sustancia activa por lavado)				
	1	2	3	4	5
Sección de polvo					
Carbonato sódico	7,0 g	7,0 g	6,4 g	6,4 g	6,4 g
MGDA	2,2 g	2,2 g	2,8 g	2,8 g	2,8 g
Percarbonato	1,4 g	1,4 g	0,9 g	0,9 g	0,9 g
Activador del blanqueador	0,3 g	0,3 g	-	-	-
Catalizador del blanqueador	1 mg	1 mg	1 mg	1 mg	1 mg

Tensioactivo no iónico 1	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1	0,1
Stainzyme Plus	3 mg	3 mg	9 mg	9 mg	9 mg
Ultimase	10 mg	10 mg	34 mg	34 mg	34 mg
HEDP	0,1 g	0,1 g	-	-	-
Polímero SMSS 1	0,6 g	-	0,6 g	0,3 g	-
Polímero SMSS 2	-	0,3 g	-	-	0,6 g
Polímero dispersante 1	0,6 g	0,6 g	-	0,6 g	-
Polímero dispersante 2	-		1,2 g		0,6 g
Sección de líquido					
Tensioactivo no iónico 1	0,7 g				
Tensioactivo no iónico 2	0,9 g				
DPG	0,4 g				
Película soluble en agua					
PVA	0,6 g				

MGDA	sal trisódica de ácido metilglicindiacético, suministrado por BASF
Activador del blanqueador	Tetraacetiletilendiamina
Catalizador del blanqueador	Pentaaminoacetatonitrato de cobalto
Tensioactivo no iónico 1	Plurafac SLF 180, suministrado por BASF.
Tensioactivo no iónico 2	Lutensol TO7, suministrado por BASF.
HEDP	Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico
Polímero SMSS 1	80 % en peso de MPEG con 45 EO y 20 % en peso de QVI, Mw 143.000
Polímero SMSS 2	80 % en peso de MPEG con 45 EO y 20 % en peso de QVI, Mw 179.000
Polímero dispersante 1	Polímero carboxilado/sulfonado suministrado como Acusol 588 comercializado por Dow.
Polímero dispersante 2	Polímero de ácido acrílico suministrado como Sokalan PA 25, 4.000 g/mol comercializado por BASF.

Las composiciones se fabricaron en bolsas solubles en agua de dos compartimentos superpuestos. Un compartimento contenía la composición sólida y el otro compartimento la composición líquida.

5

Ejemplos

Ejemplo 1: Ángulo de contacto de las composiciones

- 10 Se midió el ángulo de contacto de agua desionizada en vasos después de su lavado con una composición de limpieza fuera del ámbito de la invención (Composición A) y la composición de la invención (Composición B). Las composiciones se fabricaron en bolsas solubles en agua de dos compartimentos superpuestos. Un compartimento contenía la composición sólida y el otro compartimento la composición líquida.

Material activo	Composición A	Composición B
	Ejemplo	Invención
Compartimiento de sólidos		
Carbonato sódico	3,0 g	3,0 g
MGDA	5,7 g	5,7 g
Percarbonato	2,8 g	2,8 g
Stainzyme Pluse	4 mg	4 mg
Ultimase	34 mg	34 mg
HEDP	0,1 g	0,1 g
MnTACN	4 mg	4 mg
Polímero dispersante	0,5 g	0,25 g
Polímero SMSS	-	0,25 g

Compartimento de líquidos		
Tensioactivo no iónico 2	0,9 g	0,9 g
Tensioactivo no iónico 1	0,7 g	0,7 g
Dipropilenglicol	0,4 g	0,4 g
Película		
Poli(alcohol vinílico)	0,6 g	0,6 g

MGDA	sal trisódica de ácido metilglicindiacético, suministrado por BASF
HEDP	Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico
Tensioactivo no iónico 1	Plurafac SLF 180, suministrado por BASF.
Tensioactivo no iónico 2	Lutensol TO7, suministrado por BASF.
Polímero SMSS 1	80 % en peso de MPEG con 45 EO y 20 % en peso de QVI, Mw 143.000
Polímero dispersante 1	Polímero carboxilado/sulfonado suministrado como Acusol 588 comercializado por Dow.

5 Se acondicionaron cuatro vasos Libbey nuevos por grupo experimental, los vasos se lavaron con un detergente estándar para lavavajillas seguido de lavado ácido con 20 g de ácido cítrico; ambos lavados se realizaron utilizando agua blanda (3 gpg US), en un ciclo normal a 50 °C.

10 El lavado se realizó con un lavavajillas Miele GSL, en una configuración normal de lavado a 50 °C. En cada ciclo, se agregaron dos recipientes que contenían 50 g de suciedad congelada (como se ha detallado anteriormente en la presente descripción) al lavavajillas al inicio del lavado, al mismo tiempo que la composición de limpieza. El agua de entrada procedía de un sondeo con dureza 20 gpg US.

15 Las mediciones del ángulo de contacto se tomaron usando el equipo de la gota móvil Kruss y el programa informático Drop Shape Analysis 2. Se realizaron seis mediciones en el lateral de los vasos individuales (cada lado de la gota) y se notifica el valor promedio.

	Composición A	Composición B
	Ejemplo	Invencción
Ángulo de contacto	62,89	43,49

Ejemplo 2: Prueba de formación de manchas multiciclo

20 Se prepararon tres composiciones para ilustrar el efecto sinérgico de combinar un polímero dispersante con un polímero persistente en la superficie de modificación superficial según la invención. Las composiciones se fabricaron en bolsas solubles en agua de dos compartimentos superpuestos. Un compartimento contenía la composición sólida y el otro compartimento la composición líquida.

Material activo	Composición C	Composición D	Composición E
	Ejemplo	Ejemplo	Invencción
Compartimento de sólidos			
Carbonato sódico	1,0 g	1,0 g	1,0 g
MGDA	4,2 g	4,2 g	4,2 g
Percarbonato	1,8 g	1,8 g	1,8 g
Stainzyme Plus	4 mg	4 mg	4 mg
Ultimase	34 mg	34 mg	34 mg
HEDP	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Polímero dispersante	1,2 g	-	0,6 g
Polímero SMSS	-	0,6 g	0,3 g
Compartimento de líquidos			
Tensioactivo no iónico 2	0,9 g	0,9 g	0,9 g
Tensioactivo no iónico 1	0,7 g	0,7 g	0,7 g
Dipropilenglicol	0,4 g	0,4 g	0,4 g
Película			
Poli(alcohol vinílico)	0,6 g	0,6 g	0,6 g

MGDA	sal trisódica de ácido metilglicindiacético, suministrado por BASF
HEDP	Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico
Tensioactivo no iónico 1	Plurafac SLF 180, suministrado por BASF.
Tensioactivo no iónico 2	Lutensol TO7, suministrado por BASF.
Polímero SMSS	80 % en peso de MPEG con 45 EO y 20 % en peso de QVI, Mw 143.000
Polímero dispersante	Copolímero carboxilado/sulfonado suministrado como Acusol 588 comercializado por Dow.

Se acondicionaron seis vasos Libbey nuevos antes de la prueba multiciclo, los vasos se lavaron con un detergente estándar para lavavajillas seguido de lavado ácido con 20 g de ácido cítrico; ambos lavados se realizaron utilizando agua blanda (3 gpg US), en un ciclo normal a 50 °C.

5 El ensayo de película multiciclo se realizó con un lavavajillas Miele GSL, en una configuración normal de lavado a 50 °C. En cada ciclo, se añadieron dos recipientes que contenían 50 g de suciedad congelada (como se ha detallado anteriormente en la presente descripción) al lavavajillas al inicio del lavado, adicionalmente se untaron 10 g de margarina en el fondo interior de una bandeja de acero inoxidable, que después se agregó a la cesta inferior como carga. El agua de entrada procedía de un sondeo con dureza 20 gpg US.

10 Recuento de manchas y puntuación del acero inoxidable.

Después de realizar 2 y 4 ciclos consecutivos en las condiciones especificadas, los vasos se fotografiaron en una cabina fotográfica con luz controlada y ajuste constante contra un fondo negro. Las imágenes resultantes se analizaron mediante un programa informático asistido por ordenador para contar las manchas de los vasos.

15 Las fotografías se tomaron en blanco y negro, y la escala de grises de cada píxel se calculó de 0 a 255, donde 0 es completamente negro y 255 es completamente blanco.

20 El tamaño de la fotografía se mide en píxeles; una fotografía típica contiene 1944 x 2592 píxeles, equivalente a aproximadamente 5 millones de píxeles. Se selecciona un área en la superficie de vidrio, se eliminan los bordes y el fondo del vaso, donde se incrementa la intensidad de la luz, esta área es el área analizable. Las manchas aparecen más blancas contra el resto del fondo y, para que se puedan contar, deben estar 4 puntos por encima en la escala de grises que el fondo. Una mancha se define como una agrupación circulares mayor de 4 píxeles un valor en la escala de grises mayor (4 unidades) respecto al fondo.

25 Las bandejas de acero inoxidable también se evaluaron visualmente después de cuatro ciclos.

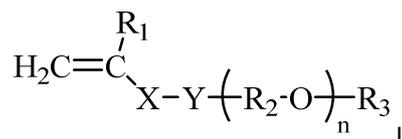
30 Resultados

Para los resultados anteriores (Figura 2) es posible observar que la cantidad de manchas se reduce cuando se utilizan las composiciones según la invención, mostrando menos manchas y mejor cuidado del acero inoxidable después de 4 ciclos de lavado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de limpieza para lavavajillas exenta de fosfato que comprende un polímero dispersante, un polímero persistente en la superficie de modificación superficial y un agente complejante, en donde el polímero persistente en la superficie de modificación superficial es un polímero catiónico que comprende en forma copolimerizada:

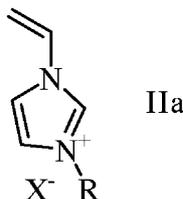
i. de 60 % a 99 % en peso del polímero catiónico de al menos un monómero de poli(óxido de alquileo) monoetilénicamente insaturado de la fórmula I (monómero (A))



en donde las variables tienen los siguientes significados:

X	es -CO-;
Y	es -O-;
R1	es hidrógeno o metilo;
R2	es un radical etileno;
R3	es metilo;
n	es un número entero de 15 a 60,

ii. de 1 a 40 % en peso del polímero catiónico de al menos un monómero que contiene nitrógeno cuaternizado de la fórmula IIa (monómero (B))



en donde las variables tienen los siguientes significados:

R	es metilo;
X-	es haluro, alquilsulfato C1-C4, alquilsulfonato C1-C4 y alquilcarbonato C1-C4.

iii. de 0 a 15 % en peso del polímero catiónico de al menos un monómero aniónico monoetilénicamente insaturado (monómero (C)), y

iv. de 0 a 30 % en peso del polímero catiónico de al menos otro monómero no iónico monoetilénicamente insaturado (monómero (D)),

en donde la relación de peso del monómero (A) al monómero (B) es $\geq 2:1$ y cuando el copolímero comprende un monómero (C), la relación de peso entre el monómero (B) y el monómero (C) es también $\geq 2:1$, más preferiblemente es $\geq 2,5:1$;

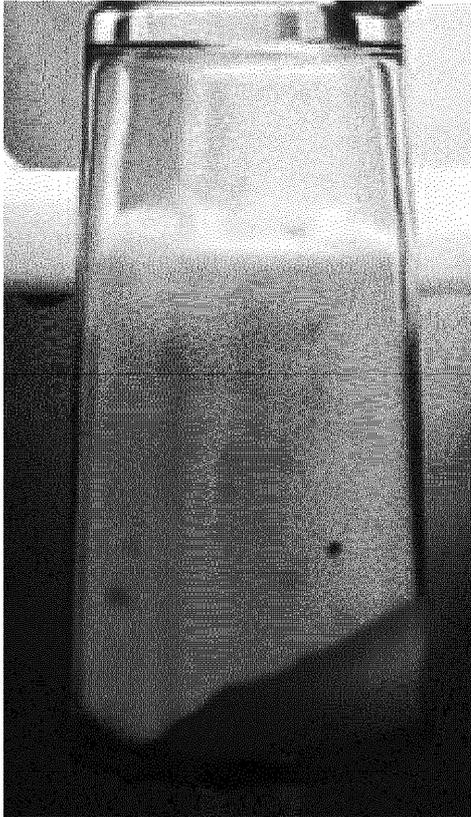
en donde el polímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 25.000 g/mol a 200.000 g/mol;

en donde el polímero dispersante es un polímero carboxilado/sulfonado; y

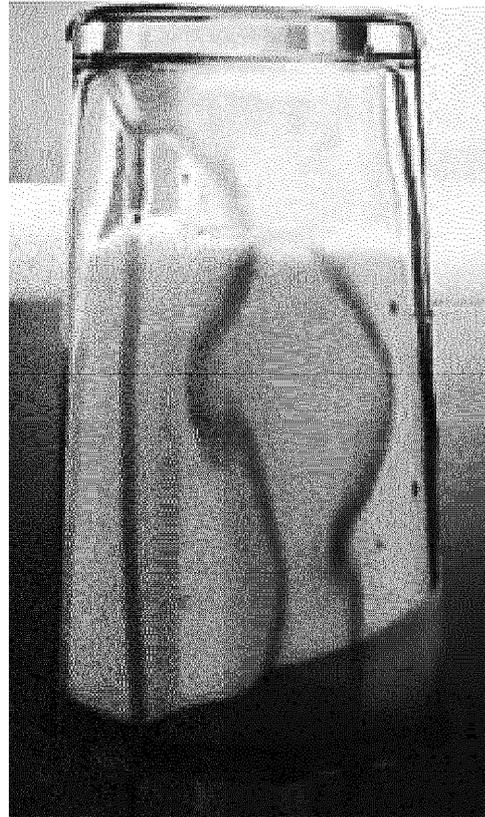
en donde el agente complejante se selecciona del grupo que consiste en ácido metilglicinadiacético, sus sales y derivados de los mismos, ácido glutámico-N,N-diacético, sus sales y derivados de los mismos, ácido iminodisuccínico, sus sales y derivados de los mismos, carboximetilulinulina, sus sales y derivados de los mismos y mezclas de los mismos.

2. Una composición según la reivindicación 1, en donde el polímero catiónico comprende de 60 a 98 % en peso del monómero (A) y de 1 a 39 % en peso del monómero B y de 0,5 a 6 % en peso del monómero (C).
3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el polímero catiónico comprende de 69 a 89 % del monómero (A) y de 9 a 29 % del monómero (B).
4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el agente complejante se selecciona del grupo que consiste en ácido metilglicinadiacético, sus sales y derivados del mismo.

5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición comprende un blanqueador y un catalizador del blanqueador de manganeso.
- 5 6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición comprende un inhibidor del crecimiento cristalino.
7. Un método para reducir la formación de manchas sobre el lavado en lavavajillas, comprendiendo el método las etapas siguientes:
- 10 a) introducir la vajilla sucia en un lavavajillas;
b) proporcionar una composición de limpieza para lavavajillas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y
c) hacer funcionar el lavavajillas automático, en donde el polímero dispersante y el polímero persistente en la superficie de modificación superficial en la composición de limpieza para
15 lavavajillas contribuyen a la reducción de la formación de manchas sobre la vajilla.
8. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para reducir la formación de manchas sobre la vajilla en un lavavajillas.



Vaso normalizado acondicionado.
Láminas de agua sobre el vidrio y drenaje.



Vaso expuesto a un polímero persistente en la superficie de modificación superficial.

El agua drena rápidamente formando escurriduras.

Figura 1

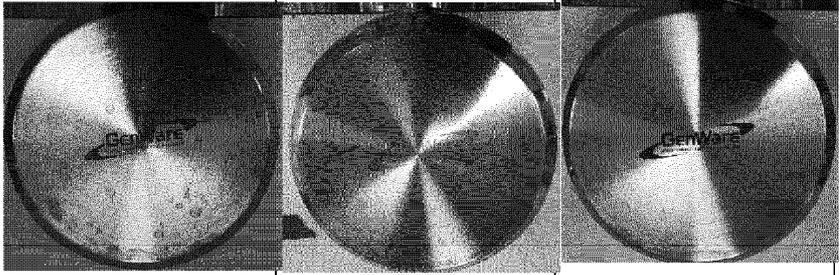
Material activo	Composición C	Composición D	Composición E
	Ejemplo	Ejemplo	Invencción
Ciclo 2 recuento de manchas	70	79	50
Ciclo 4 recuento de manchas	96	96	51
Ciclo 4 imágenes base de la bandeja			
Comentarios	Manchas y vetas visibles sobre la superficie	Película dorada visible en la superficie de la bandeja	Muy pocas manchas visibles y superficie exenta de películas.

Figura 2