

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

2020
Bogotá, D.C.,

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-044468- -00006-0000

Fecha: 2011-01-20 14:15:08 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 519 TRASLADOINFORME Folios: 1

Doctor
DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
Abogado

ASUNTO	Radicación	07-44468
	Trámite	011
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio	
	Folios	05

301008

Patente de Invención	☒	Patente de Modelo de Utilidad	☐
Vía PCT (fase nacional)	☒	Cap. I	☒ Cap. II ☐

No. Sol. Internacional PCT/US2005/039598
Fecha de Presentación Internal. 2 de noviembre de 2005

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Folios: 28 a 48	como se radicó inicialmente
Reivindicaciones:	Folios: 49 a 54	como se radicó inicialmente
Prioridad:	US 60/624,616, 3 de noviembre de 2004	

2. Objeto de la invención

Título de la invención:
Método para la limpieza de recipientes para reciclado (folio 1).

El problema planteado en esta solicitud es tratar los residuos de metales pesados que pueden aparecer durante la limpieza de recipientes de vidrio.

La solución al anterior problema es formular soluciones de enjuague acuosas concentradas que comprenden 0.1%-50% en pesos de agente quelante, y agua.

Clasificación Internacional de Patentes (IPC) C11D11/00, C11D7/36, C11D7/32.

3. De la solicitud de Patente (según el caso)

Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- Los términos "por lo menos", "cantidad eficaz", "cantidad suficiente", ó "más" utilizados en las reivindicaciones 1, 7, 16, 17, 18, 24, 36, 37, 40 y 41, para denotar algunas características de la invención no proporcionan precisión ni concisión a las mismas.

- En la reivindicación 28 se esta reivindicando el efecto de usar la solución acuosa de la reivindicación 1 en el método de la reivindicación 7, lo cual no es permitido. Las reivindicaciones deben caracterizar un producto por la forma o constitución del mismo, las partes que lo componen. No se aceptan reivindicaciones que caractericen resultados, usos, ventajas o efectos. Por lo anterior, la reivindicación 28 debe eliminarse del capítulo en cuestión.

Por lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486.

4. Unidad de invención (artículo 25 D 486)

Esta invención presenta dos diferentes conceptos técnicos comunes inventivos así:

- Grupo I: Reivindicaciones 1-27, 31-44. Solución de enjuague acuosa.
- Grupo II: Reivindicaciones 28-30. Recipiente de vidrio.

Como se observa no hay unidad de invención entre los dos grupos inventivos, ya que los conceptos técnicos inventivos no son comunes dado que una solución acuosa se caracteriza por sus componentes y concentración de los mismos, entre tanto un recipiente de vidrio se caracteriza por sus componentes y ninguno de ellos es una solución acuosa.

Se le sugiere al solicitante restringir la materia a patentar en un solo concepto común inventivo especificando el avance tecnológico sobre el estado de la técnica. Esto se logra entre otras formas definiendo las características esenciales de la invención y mostrando las otras características particulares como dependientes, pero sin perjuicio de la concisión de las nuevas reivindicaciones tanto independientes como dependientes.

El solicitante también puede realizar una o más de las divisionales de acuerdo a los grupos de conceptos técnicos inventivos presentados en esta solicitud, esto claro, sin ampliar el objeto inicial de la invención.

5. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha para determinar el estado de la técnica es el 3 de noviembre 2004, de acuerdo al la fecha de prioridad invocada.

Tendiendo en cuenta la anterior fecha indicada, se realiza la búsqueda de las anterioridades de la presente solicitud, encontrándose los siguientes documentos relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US5712244	RINSE AID COMPOSITIONS COMPRISING NON-NITROGEN-CONTAINING ORGANS DIPHOSPHONIC ACID, SALT OR COMPLEX THEREOF	1998-01-27
D2	ES2192976	COMPOSICION LIQUIDIA PARA EL ALVADO AUTOMATICO DE VAJILLAS CON PROTECCION DE LA CRISTALERIA	2003-10-16
D3	ES2196256	METODO PARA ELIMINAR EL MOHO DE BOTELLAS DE PLASTICO Y ADITIVO PARA ELIMINAR EL MOHO	1998-05-27

D1 describe composiciones de enjuague, particularmente enjuagues acidificados que contiene un ácido orgánico di fosfórico. Secuestrantes de iones pesados

(quelatos) son ampliamente usados en esta composición. Preferiblemente el secuestrante se encuentra en niveles desde 0.005% a 20%.

D2 describe una composición líquida para el lavado automático de vajillas con protección cristalina. En una realización preferida la composición detergente líquida para el lavado automático de vajillas incluye desde aproximadamente 15% hasta aproximadamente 75% de un quelato (Resumen, Pág. 2 líneas 59-60).

D3 describe un método y una solución para limpiar botellas de plásticos reutilizables. La disolución de limpieza o remojo incluirá u aditivo para potenciar la eliminación de moho. El aditivo de eliminación de moho es una combinación de fosfatos complejos, tensoactivos y agentes quelantes preferiblemente gluconatos y agentes relacionados, así como acondicionadores de agua de entrada tales como fosfonatos (Pág. 3 líneas 9-10, 37-40).

6. Análisis de patentabilidad (según requisito) (artículo 14 D486)

Es importante mencionar que el siguiente análisis de patentabilidad se realizó teniendo en cuenta la objeción al numeral 3 del presente requerimiento.

Novedad (artículo 16 D486)

Respecto a la reivindicación 1

La reivindicación 1 dice: "Una solución de enjuague acuosa que consiste esencialmente en un agente quelante de metal pesado y agua, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso, y el pH es por lo menos 4, pero no más de 11".

Respecto a la reivindicación en estudio:

D1 describe una composición de ayuda de enjuague que contiene un ácido difosfónico orgánico o sus sales o complejos (Col 2 líneas 66-67). La composición tiene un pH en solución con agua destilada a 20° de la menos 7 (Col 3 líneas 30-33).

De acuerdo a lo descrito en la anterioridad D1 se observa que todas las características técnicas de la reivindicación 1 ya eran conocidas en el estado de la técnica, por lo tanto esta reivindicación y sus dependientes no se pueden considerarse nuevas.

Respecto a la reivindicación 13

La reivindicación 13 dice: "Un método para la limpieza de recipientes de vidrio, que comprende:

- La exposición de un recipiente de vidrio a una solución acuosa que comprende un hidróxido metálico; y
- El enjuague del recipiente de vidrio con una solución de enjuague que comprende una cantidad eficaz de un agente quelante de metal pesado, donde el agente quelante comprende por lo menos un grupo funcional amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso, y la solución de enjuague tiene un pH de por lo menos 4 aunque no más de 11".

Respecto a la reivindicación en estudio:

D1 describe una ayuda de enjuague que puede ser utilizada en cualquier maquina de lavado de paltos, el método comprende tratar cristalería, cerámica, cubiertos entre otros, con un líquido acuoso que tiene disuelto o disperso una cantidad efectiva de una composición detergente. La ayuda de enjuague es adicionada solo al final del enjuague (Col 13 líneas 53-56, Col 15 líneas 24-25).

De acuerdo a lo descrito en la anterioridad D1 se observa que todas las características técnicas de la reivindicación 13 ya eran conocidas en el estado de la técnica, por lo tanto esta reivindicación y sus dependientes no se pueden considerarse nuevas.

Respecto a la reivindicación 31:

La reivindicación 31 dice: "Una solución de enjuague acuosa concentrada que comprende 0.1% a 50% en peso de un agente quelante, y agua, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso".

D1 describe que los secuestrantes de iones metálicos (agentes quelantes) se encuentra en la composición en niveles de 0.005% a 20% (Col 3 líneas 53-56).

D2 describe composiciones para limpieza de cristalería, que esta compuesta desde 15% a 75% de quelato (Pág. 2 líneas 59-60), donde el agente quelante es un fosfonato orgánico, EDTA, NTA, materiales orgánicos poliméricos típicamente usados en las aplicaciones para lavavajillas para controlar los efectos de las aguas duras (Pág. 4 líneas 64, Pág. 5 líneas 1-2).

D3 describe que la disolución de limpieza tiene quelatos como los gluconatos y composiciones similares. Estos pueden estar presentes en la solución de lavado en una concentración de 500 ppm a 2000 ppm, es decir tiene un 5 a 20% del agente quelante (Pág. 4 líneas 24-32).

De acuerdo a lo descrito en las anterioridades D1, D2 y D3 se observa que todas las características técnicas de la reivindicación 31 ya eran conocidas en el estado de la técnica, por lo tanto esta reivindicación y sus dependientes no se pueden considerarse nuevas.

7. Conclusión

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

Nº	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US5712244	1-27, 31-44	Novedad
D2	ES2192976	31-44	Novedad
D3	ES2196256	31-44	Novedad

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de 60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha
_____ 21 de 4...

CONCEPTO TÉCNICO N° 4544	EXAMINADOR TÉCNICO Código N° 202090
------------------------------------	---



US005712244A

United States Patent [19]

[11] Patent Number: 5,712,244

Addison et al.

[45] Date of Patent: *Jan. 27, 1998

[54] RINSE AID COMPOSITIONS COMPRISING
NON-NITROGEN-CONTAINING ORGANS
DIPHOSPHONIC ACID, SALT OR COMPLEX
THEREOF

3,784,469	1/1974	Krueger et al.	252/180
3,791,978	2/1974	Krueger et al.	252/180
4,704,212	11/1987	Schandler et al.	252/8.8
4,810,405	3/1989	Waller et al.	252/81
4,846,993	7/1989	Leutsohn et al.	252/95
4,935,065	6/1990	Bull	134/22.13
5,118,436	6/1992	Aoyagi et al.	252/186.42
5,281,351	1/1994	Romeo et al.	252/99
5,382,295	1/1995	Aoki et al.	134/2
5,545,346	8/1996	MacBeath et al.	510/514
5,545,352	8/1996	Pike	510/514

[75] Inventors: Michael Crombie Addison; Lynda
Anne Jones; Rhona Alexandra Knox,
all of Newcastle upon Tyne, England

[73] Assignee: Procter & Gamble Company,
Cincinnati, Ohio

[*] Notice: The term of this patent shall not extend
beyond the expiration date of Pat. No.
5,545,352.

[21] Appl. No.: 704,211

[22] Filed: Aug. 28, 1996

Related U.S. Application Data

[63] Continuation of Ser. No. 350,352, Dec. 6, 1994, abandoned.

[30] Foreign Application Priority Data

Dec. 23, 1993 [GB] United Kingdom 9326235

[51] Int. Cl.⁶ C11D 3/36; C11D 1/66;
C11D 3/37

[52] U.S. Cl. 510/514; 510/421; 510/434;
510/436; 510/469; 510/476; 510/477

[58] Field of Search 510/514, 222,
510/223, 228, 229, 230, 434, 436, 469,
476, 477, 421

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,687,858 8/1972 Geisler et al. 252/156

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0 364 067	4/1990	European Pat. Off.
4-332800	11/1992	Japan
4332800	11/1992	Japan
673 033 A5	1/1990	Switzerland
2203163	10/1988	United Kingdom
2227021	7/1990	United Kingdom

OTHER PUBLICATIONS

Chemical Abstract Accession No. 118:215376, for JP
4-332800, Nov. 19, 1992.

Derwent Abstract Accession No. 93-004727, for JP
4-332800, Nov. 19, 1992.

Primary Examiner—Arthid Hertzog
Attorney, Agent, or Firm—K. K. Patel; K. W. Zetby; J. C.
Rasser

[57] ABSTRACT

There is provided a rinse aid composition containing an
organo diphosphonic acid or its salts or complexes. The pH
of said composition as a 1% solution in distilled water at 20°
C. is preferably less than 7.

26 Claims, No Drawings

5,712,244

2

RINSE AID COMPOSITIONS COMPRISING NON-NITROGEN-CONTAINING ORGANS DIPHOSPHONIC ACID, SALT OR COMPLEX THEREOF

This is a continuation of application Ser. No. 08/350,352,
filed on Dec. 6, 1994, now abandoned.

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to rinsing (rinse aid)
compositions, particularly acidic rinsing compositions con-
taining an organo diphosphonic acid crystal growth inhibitor
component.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Rinse aid compositions designed for use in automatic
dishwasher machines are well known. These compositions
are added during the rinsing cycle of the machine, separately
from the detergent composition employed in the main wash
cycle(s). The ability to enhance rinsing, and in particular the
ability to prevent spot and film formation are common
measures of rinse aid performance.

Rinse aid compositions typically contain components
such as nonionic surfactants and/or hydrotropes which aid
the wetting of the items in the rinse, thereby improving the
efficacy of the rinsing process. These surfactants, and rinse
aid compositions in general, are not designed for the
achievement of a primary soil removal purpose.

The general problem of the formation of deposits as spots
and films on the articles in the wash/rinse, and on the
dishwasher machine parts is well known in the art.

Whilst the general problem of deposit formation is
known, a full understanding of the many facets of the
problem is however still an active area of research.

A range of deposit types can be encountered. The rede-
position of soils or the breakdown products thereof, which
have previously been removed from the soiled tableware in
the washload, provides one deposit type. Insoluble salts such
as calcium carbonate, calcium fatty acid salts (lime soaps),
or certain silicate salts are other common deposit types.
Composite deposit types are also common. Indeed, once an
initial minor deposit forms it can act as a "seeding centre"
for the formation of a larger, possibly composite, deposit
structure.

Deposit formation can occur on a range of commonly
encountered substrate surfaces including plastic, glass,
metal and china surfaces. Certain deposit types however,
show a greater propensity to deposit on certain substrates.
For example, lime soap deposit formation tends to be a
particular problem on plastic substrates.

The formation of insoluble carbonate, especially calcium
carbonate, deposits is a particular problem in the machine
dishwashing art. There is a general appreciation in the art, as
represented for example by EP-A-364,067 in the name of
Clorox, CH-A-673,033 in the name of Cosmina, and EP-A-
551,670 in the name of Unilever, that calcium carbonate
deposit formation is a particular problem when non-
phosphate containing detergent formulations are employed.
In general, this can be explained by the slightly inferior
builder capacity of the typically employed non-phosphate
builder systems in comparison to phosphate builder formu-
lations. The problem of calcium carbonate deposit formation
is understood to be especially apparent when these formu-
lations contain a carbonate builder component, as for
example is essential to the compositions taught by EP-A-
364,067.

The Applicants have now found that the problem of
CaCO₃ deposit formation can exist even in the absence of a
carbonate builder component in the machine dishwashing
detergent formulation, and especially when that formulation
contains no phosphate builder components. It has also been
established that the problem is most apparent when highly
alkaline formulations, such as those of pH of 9.8 and above,
are employed.

The naturally sourced, inlet water to the dishwasher
machine can be a sufficient source of Ca²⁺ and Mg²⁺ ions
and CO₃²⁻/HCO₃⁻ ions to make deposit formation a prob-
lem. Whilst the salt softening system, through which the
inlet water will pass prior to entry into the main cavity of the
dishwasher machine, can be efficient at removing the natu-
rally present Ca²⁺ and Mg²⁺ ions it is inefficient at removing
the CO₃²⁻/HCO₃⁻ ions which therefore enter into the wash/
rinse solution.

The Applicants have now established that both the levels
of Ca²⁺/Mg²⁺ hardness ions and the levels of CO₃²⁻/HCO₃⁻
ions in the wash/rinse water of the dishwasher machine are
factors controlling calcium carbonate deposit formation.
Critical levels of both components must be exceeded for
deposit formation to occur. These critical levels are to an
extent interdependent. Thus, even in wash/rinse solutions
containing high levels of one component, deposit formation
will not occur in the absence of the critical level of the other
component.

The Applicants have further established that the formation
of calcium carbonate deposits occurs most noticeably in the
rinse cycle of the dishwasher machine. Deposit build up is
most apparent on the heater element of the dishwasher
machine.

The Applicants have found that the problem of calcium
carbonate deposit formation may be effectively ameliorated
by the inclusion of an organo diphosphonic acid crystal
growth inhibitor component into a rinse aid formulation.
Said rinse aid formulation is of particular utility when used
in combination with non-phosphate containing detergent
formulations which, as previously mentioned, tend to be
more susceptible to the problem of calcium carbonate
deposit formation.

The Applicants have also found that carboxylates and
polycarboxylates, particularly citrates, are especially useful
components of the compositions of the invention because of
their magnesium binding capacity which tends to prevent the
formation of insoluble magnesium salts, such as magnesium
silicate on the articles in the wash. Such polycarboxylates
also provide calcium binding capacity to the compositions,
thus contributing further to the prevention of the formation
of calcium salt deposits.

The Applicants have also found that the more effective
control of calcium carbonate deposition can also lead to
benefits in the prevention of the formation of other deposit
types, particularly lime soap deposits and silicate deposits.

Lime soap deposits are most commonly encountered
when the washload contains fatty soils, which naturally
contain levels of free fatty acids, and when lipolytic
enzymes are components of the formulation. Lipolytic
enzymes catalyse the degradation of fatty soils into free fatty
acids and glycerol. Silicate is a common component of
machine dishwashing formulations, where it is added for its
china care capability. It is the Applicant's finding that by
preventing the formation of calcium carbonate deposit
"seeding centres", the build up of other deposit types from
these "seeding centres" is also prevented.

SUMMARY OF THE INVENTION

There is provided a rinse aid composition containing an
organo diphosphonic acid or its salts or complexes.

The pH of said composition as a 1% solution in distilled water at 20° C. is preferably less than 7.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Organo diphosphonic acid crystal growth inhibitor

The first essential component of the compositions in accord with the invention is an organo diphosphonic acid or one of its salts or complexes. The organo diphosphonic acid component is preferably present at a level of from 0.005% to 20%, more preferably from 0.1% to 15%, most preferably from 0.5% to 10% by weight of the compositions.

By organo diphosphonic acid it is meant herein an organo diphosphonic acid which does not contain nitrogen as part of its chemical structure. This definition therefore excludes the organo aminophosphonates, which however may be included in compositions of the invention as heavy metal ion sequestrants.

The organo diphosphonic acid component may be present in its acid form or in the form of one of its salts or complexes with a suitable counter cation. Preferably any salts/complexes are water soluble, with the alkali metal and alkaline earth metal salts/complexes being especially preferred.

The organo diphosphonic acid is preferably a C_1 - C_4 diphosphonic acid, more preferably a C_2 diphosphonic acid, such as ethylene diphosphonic acid, or most preferably ethane 1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid (HEDP).

pH of the compositions

In a highly preferred aspect of the invention the compositions have a pH as a 1% solution in distilled water at 20° C. of less than 7, preferably from 0.5 to 6.5, most preferably from 1.0 to 5.0.

The pH of the compositions may be adjusted by the use of various pH adjusting agents. Preferred acidification agents include inorganic and organic acids including, for example, carboxylic acids, such as citric and succinic acids, polycarboxylic acids, such as polyacrylic acid, and also acetic acid, boric acid, malonic acid, adipic acid, fumaric acid, lactic acid, glycolic acid, tartaric acid, tartaric acid, malic acid, their derivatives and any mixtures of the foregoing. Bicarbonates, particularly sodium bicarbonate, are useful pH adjusting agents herein. A highly preferred acidification agent is citric acid which has the advantage of providing builder capacity to the wash solution.

Heavy metal ion sequestrants

Heavy metal ion sequestrants are useful components herein. By heavy metal ion sequestrants it is meant components which act to sequester (chelate) heavy metal ions. These components may also have calcium and magnesium chelation capacity, but preferably they bind heavy metal ions such as iron, manganese and copper.

Heavy metal ion sequestrants are preferably present at a level of from 0.005% to 20%, more preferably from 0.1% to 10%, most preferably from 0.2% to 5% by weight of the compositions.

Heavy metal ion sequestrants, which are acidic in nature, having for example phosphonic acid or carboxylic acid functionalities, may be present either in their acid form or as a complex/salt with a suitable counter cation such as an alkali or alkaline metal ion, ammonium, or substituted ammonium ion, or any mixtures thereof. Preferably any salts/complexes are water soluble. The molar ratio of said counter cation to the heavy metal ion sequesterant is preferably at least 1:1.

Suitable heavy metal ion sequestrants for use herein include the organo aminophosphonates, such as the amino

alkylene poly (alkylene phosphonates) and nitrilo trimethylene phosphonates. Preferred organo aminophosphonates are diethylene triamine penta (methylene phosphonate) and hexamethylene diamine tetra (methylene phosphonate).

Other suitable heavy metal ion sequestrants for use herein include nitrilotriacetic acid and polyaminocarboxylic acids such as ethylenediaminetetraacetic acid, ethylenetriamine pentaacetic acid, or ethylenediamine disuccinic acid. Especially preferred is ethylenediamine N,N'-disuccinic acid (EDDS), most preferably present in the form of its S,S isomer, which is preferred for its biodegradability profile.

Still other suitable heavy metal ion sequestrants for use herein are iminodiacetic acid derivatives such as 2-hydroxyethyl diacetic acid or glyceryl imino diacetic acid, described in EPA 317 542 and EPA 399 133. Low molecular weight acrylic acid containing organic polymer

The compositions in accord with the invention may contain as a preferred component an organic polymer containing acrylic acid or its salts having an average molecular weight of less than 15,000, hereinafter referred to as low molecular weight acrylic acid containing polymer. Such low molecular weight acrylic acid containing polymers may act as $CaCO_3$ dispersants, and thus further enhance the $CaCO_3$ deposition prevention capability of the compositions herein.

The low molecular weight acrylic acid containing polymer has an average molecular weight of less than 15,000, preferably from 500 to 12,000, more preferably from 1,500 to 10,000, most preferably from 2,500 to 9,000.

The low molecular weight acrylic acid containing organic polymer is preferably present at a level of from 0.005% to 20%, more preferably from 0.1% to 10%, most preferably from 0.2% to 5% by weight of the compositions.

The low molecular weight acrylic acid containing polymer may be either a homopolymer or a copolymer including the essential acrylic acid or acrylic acid salt monomer units. Copolymers may include essentially any suitable other monomer units including modified acrylic, fumaric, maleic, itaconic, aconitic, metaconic, citraconic and methylenemaconic acid or their salts, maleic anhydride, acrylamide, alkylene, vinylmethyl ether, styrene and any mixtures thereof.

Preferred commercially available low molecular weight acrylic acid containing homopolymers include Sokalan PA30, PA20, PA15 and PA10 by BASF GmbH, and those sold under the tradename Acusol 45N by Rohm and Haas.

Preferred low molecular weight acrylic acid containing copolymers include those which contain as monomer units: a) from about 90% to about 10%, preferably from about 80% to about 20% by weight acrylic acid or its salts and b) from about 10% to about 90%, preferably from about 20% to about 80% by weight of a substituted acrylic monomer or its salts having the general formula $-(CR_1-CR_2(CO_2O-R_3))_n-$ wherein at least one of the substituents R_1 , R_2 or R_3 , preferably R_1 or R_2 , is a 1 to 4 carbon alkyl or hydroxyalkyl group, R_1 or R_2 can be a hydrogen and R_3 can be a hydroxy or alkali metal salt. Most preferred is a substituted acrylic monomer wherein R_1 is methyl, R_2 is hydrogen. The most preferred copolymer of this type has a molecular weight of 3500 and contains 60% to 80% by weight of acrylic acid and 40% to 20% by weight of methyl acrylic acid.

Preferred commercially available low molecular weight acrylic acid containing copolymers include those sold under the tradename Sokalan CP10 by BASF.

Other suitable polyacrylate/modified polyacrylate copolymers include those copolymers of unsaturated aliphatic carboxylic acids disclosed in U.S. Pat. Nos. 4,530,766, and

5,084,535 which have a molecular weight of less than 15,000 in accordance with the invention.

Additional organic polymeric compound

Certain additional organic polymeric compounds may be added to the rinse aid compositions of the invention, however, in certain cases their presence is desirably minimized. By additional organic polymeric compounds it is meant essentially any polymeric organic compounds commonly used as dispersants, anti-redposition and soil suspension agents in detergent compositions, which do not fall within the definition of low molecular weight acrylic acid containing polymers given hereinbefore.

Additional organic polymeric compound may be incorporated into the rinse aid compositions of the invention at a level of from 0.05% to 30%, preferably from 0.5% to 15%, most preferably from 1% to 10% by weight of the compositions.

Examples of additional organic polymeric compounds whose presence is desirably minimized, and which are preferably not present, include the water soluble organic homo- or co-polymeric polycarboxylic acids or their salts in which the polycarboxylic acid comprises at least two carboxyl radicals separated from each other by not more than two carbon atoms. Polymers of the latter type are disclosed in GB-A-1,596,756. Examples of such salts are the copolymers of polyacrylate with maleic anhydride having a molecular weight of from 20,000 to 150,000, especially about 40,000 to 80,000.

The polyamino compounds are useful herein including those derived from aspartic acid such as those disclosed in EP-A-305282, EP-A-305283 and EP-A-351629.

Other additional organic polymeric compounds suitable herein include cellulose derivatives such as methylcellulose, carboxymethylcellulose and hydroxyethylcellulose.

Further useful additional organic polymeric compounds are the polyethylene glycols, particularly those of molecular weight 1000-10000, more particularly 2000 to 8000 and most preferably about 4000.

Detergent Builder System

A highly preferred component of the rinsing compositions of the present invention is a detergent builder system which is preferably present at a level of from 0.5% to 60% by weight, more preferably from 1% to 30% by weight, most preferably from 2% to 20% weight of the composition.

The detergent builder system is preferably water-soluble, and preferably contains a carboxylate or polycarboxylate builder containing from one to four carboxy groups, particularly selected from monomeric polycarboxylates or their acid forms, homo or copolymeric polycarboxylic acids or their salts in which the polycarboxylic acid comprises at least two carboxylic radicals separated from each other by not more than two carbon atoms.

The detergent builder system can contain alkali metal, ammonium or alkanoammonium salts of bicarbonates, borates, phosphates, and mixtures of any of the foregoing.

Preferably, the detergent builder system contains no phosphate builder compound.

Carboxylate or polycarboxylate builder

Suitable water-soluble monomeric or oligomeric carboxylate builders can be selected from a wide range of compounds but such compounds preferably have a first carboxyl logarithmic acidity/constant (pK_1) of less than 9, preferably between 2 and 8.5, more preferably of between 4 and 7.5.

The carboxylate or polycarboxylate builder can be monomeric or oligomeric in type although monomeric polycarboxylates are generally preferred for reasons of cost and performance. Monomeric and oligomeric builders can be selected from alicyclic, alicyclic, heterocyclic and aromatic carboxylates.

Suitable carboxylates containing one carboxy group include the water soluble salts of lactic acid, glycolic acid and ether derivatives thereof as disclosed in Belgian Patent Nos. 831,368, 821,369 and 821,370. Polycarboxylates containing two carboxy groups include the water-soluble salts of succinic acid, malonic acid, (ethylenedioxy) diacetic acid, maleic acid, diglycolic acid, tartaric acid, tartaric acid and fumaric acid, as well as the ether carboxylates described in German Offenlegungsschrift 2,446,686, and 2,446,687 and U.S. Pat. No. 3,935,257 and the sulfinyl carboxylates described in Belgian Patent No. 840,623. Polycarboxylates containing three carboxy groups include, in particular, water-soluble citrates, aconitates and citraconates as well as succinate derivatives such as the carboxymethyloxysuccinates described in British Patent No. 1,379,241, lactoxysuccinates described in British Patent No. 1,389,732, and aminosuccinates described in Netherlands Application 7205873, and the oxypropylcarboxylate materials such as 2-oxa-1,1,3-propane tricarboxylates described in British Patent No. 1,387,447.

Polycarboxylates containing four carboxy groups include oxydisuccinates disclosed in British Patent No. 1,261,829, 1,1,2,2-ethane tetracarboxylates, 1,1,3,3-propane tetracarboxylates and 1,1,2,3-propane tetracarboxylates. Polycarboxylates containing sulfo substituents include the sulfosuccinate derivatives disclosed in British Patent Nos. 1,398,421 and 1,398,422 and in U.S. Pat. No. 3,936,448, and the sulfonated pyrolysed citrates described in British Patent No. 1,439,000.

Alicyclic and heterocyclic polycarboxylates include cyclopentane-cis,cis,cis-tetracarboxylates, cyclopentadiene pentacarboxylates, 2,3,4,5-tetrahydrofuran-cis,cis,cis-tetracarboxylates, 2,5-tetrahydrofuran-cis-dicarboxylates, 2,2,5,5-tetrahydrofuran-tetracarboxylates, 1,2,3,4,5,6-hexane-hexacarboxylates and carboxymethyl derivatives of polyhydric alcohols such as sorbitol, mannitol and xylitol. Aromatic polycarboxylates include mellitic acid, pyromellitic acid and the phthalic acid derivatives disclosed in British Patent No. 1,425,343.

Of the above, the preferred polycarboxylates are hydroxycarboxylates containing up to three carboxy groups per molecule, more particularly citrates, especially sodium citrate.

The parent acids of the monomeric or oligomeric polycarboxylate chelating agents or mixtures thereof with their salts, e.g. citric acid or citrate/citric acid mixtures are also contemplated as components of builder systems of the compositions in accordance with the present invention. Phosphate builder compound

Specific examples of phosphate builders are the alkali metal triphosphates, sodium, potassium and ammonium pyrophosphate, sodium and potassium and ammonium pyrophosphate, sodium and potassium orthophosphate, sodium polymeta/phosphate in which the degree of polymerization ranges from about 6 to 21, and salts of phytic acid. Preferably no phosphate builder compound is present. Surfactant system

A highly preferred component of the compositions of the invention is a surfactant system comprising surfactant selected from anionic, cationic, nonionic, amphoteric and zwitterionic surfactants and mixtures thereof.

The surfactant system most preferably comprises low foaming nonionic surfactant, selected for its wetting ability, preferably selected from ethoxylated and/or propoxylated nonionic surfactants, more preferably selected from non-ionic ethoxylated/propoxylated fatty alcohol surfactants.

When the surfactant system comprises low foaming non-ionic surfactant the compositions preferably contain no

additional suds suppressor components, such as silicone suds suppressors as can be found in certain machine dishwashing detergent compositions.

The surfactant system is typically present at a level of from 0.5% to 40% by weight, more preferably 1% to 30% by weight, most preferably from 5% to 20% by weight of the compositions.

Anionic surfactant

Essentially any anionic surfactants useful for detergent purposes can be included in the compositions. These can include salts (including, for example, sodium, potassium, ammonium, and substituted ammonium salts such as mono-, di- and triethanolamine salts) of the anionic sulfate, sulfonate, carboxylate and sarcosinate surfactants.

Other anionic surfactants include the isethionates such as the acyl isethionates, N-acyl taurates, fatty acid amides of methyl tauride, alkyl succinates and sulfosuccinates, monoesters of sulfosuccinate (especially saturated and unsaturated C_{12} - C_{18} monoesters) diesters of sulfosuccinate (especially saturated and unsaturated C_{12} - C_{14} diesters), N-acyl sarcosinates. Resin acids and hydrogenated resin acids are also suitable, such as rosin, hydrogenated rosin, and resin acids and hydrogenated resin acids present in or derived from tallow oil.

Anionic sulfate surfactant

Anionic sulfate surfactants suitable for use herein include the linear and branched primary alkyl sulfates, alkyl ethoxysulfates, fatty oleyl glycerol sulfates, alkyl phenol ethylene oxide ether sulfates, the C_{12} - C_{17} acyl N-(C_1 - C_4 alkyl) and N-(C_1 - C_4 hydroxyalkyl) glucamine sulfates, and sulfates of alkylpolyglycosides such as the sulfates of alkylpolyglycoside (the nonionic unsulfated compounds being described herein).

Alkyl ethoxysulfate surfactants are preferably selected from the group consisting of the C_8 - C_{18} alkyl sulfates which have been ethoxylated with from about 0.5 to about 20 moles of ethylene oxide per molecule. More preferably, the alkyl ethoxysulfate surfactant is a C_8 - C_{18} alkyl sulfate which has been ethoxylated with from about 0.5 to about 20, preferably from about 0.5 to about 5, moles of ethylene oxide per molecule.

Anionic sulfonate surfactant

Anionic sulfonate surfactants suitable for use herein include the salts of C_8 - C_{20} linear alkylbenzene sulfonates, alkyl ester sulfonates, C_8 - C_{22} primary or secondary alkane sulfonates, C_8 - C_{24} olefin sulfonates, sulfonated polycarboxylic acids, alkyl glycerol sulfonates, fatty acyl glycerol sulfonates, fatty oleyl glycerol sulfonates, and any mixtures thereof.

Anionic carboxylate surfactant

Anionic carboxylate surfactants suitable for use herein include the alkyl ethoxy carboxylates, the alkyl polyethoxy polycarboxylate surfactants and the soaps ("alkyl carboxylates"), especially certain secondary soaps as described herein.

Preferred alkyl ethoxy carboxylates for use herein include those with the formula $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^-M^+$ wherein R is a C_6 to C_{18} alkyl group, x ranges from 0 to 10, and the ethoxylate distribution is such that, on a weight basis, the amount of material where x is 0 is less than about 20%, and the amount of material where x is greater than 7, is less than about 25%, the average x is from about 2 to 4 when the average R is C_{12} or less, and the average x is from about 3 to 10 when the average R is greater than C_{12} , and M is a cation, preferably chosen from alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, mono-, di-, and triethanolammonium, most preferably from sodium, potassium,

ammonium and mixtures thereof with magnesium ions. The preferred alkyl ethoxy carboxylates are those where R is a C_{12} to C_{18} alkyl group.

Alkyl polyethoxy polycarboxylate surfactants suitable for use herein include those having the formula $RO-(CH_2CH_2O)_x-CH_2COO^-R_1$ wherein R is a C_6 to C_{18} alkyl group, x is from 1 to 25, R_1 and R_2 are selected from the group consisting of hydrogen, methyl acid radical, succinic acid radical, hydroxysuccinic acid radical, and mixtures thereof, wherein at least one R_1 or R_2 is a succinic acid radical or hydroxysuccinic acid radical, and R_3 is selected from the group consisting of hydrogen, substituted or unsubstituted hydrocarbon having between 1 and 8 carbon atoms, and mixtures thereof.

Preferred soap surfactants are secondary soap surfactants which contain a carboxyl unit connected to a secondary carbon. The secondary carbon can be in a ring structure, e.g. as in p-octyl benzoic acid, or as in alkyl-substituted cyclohexyl carboxylates. The secondary soap surfactants should preferably contain no other linkages, no ester linkages and no hydroxyl groups. There should preferably be no nitrogen atoms in the head-group (amphiphilic portion). The secondary soap surfactants usually contain 11-13 total carbon atoms, although slightly more (e.g., up to 16) can be tolerated, e.g. p-octyl benzoic acid.

The following general structures further illustrate some of the preferred secondary soap surfactants:

A. A highly preferred class of secondary soaps comprises the secondary carboxyl materials of the formula $R^2CH(R^4)COOM$, wherein R^2 is $CH_3(CH_2)_x$ and R^4 is $CH_3(CH_2)_y$, wherein y can be 0 or an integer from 1 to 4, x is an integer from 4 to 10 and the sum of (x+y) is 6-10, preferably 7-9, most preferably 8.

B. Another preferred class of secondary soaps comprises those carboxyl compounds wherein the carboxyl substituent is on a ring hydrocarbon unit, i.e., secondary soaps of the formula R^3-R^5-COOM , wherein R^3 is C^2-C^{10} , preferably C^6-C^8 , alkyl or alkenyl and R^5 is a ring structure, such as benzene, cyclopentane and cyclohexane. (Note: R^3 can be in the ortho, meta or para position relative to the carboxyl on the ring.)

C. Still another preferred class of secondary soaps comprises secondary carboxyl compounds of the formula $CH_3(CH_2)_k-CH_2-CH(CH_2)_n-CH(COOM)(CH_2)_m-CH_2$ wherein each R is C_1 - C_4 alkyl, wherein k, n, o, q are integers in the range of 0-8, provided that the total number of carbon atoms (including the carboxylate) is in the range of 10 to 18.

In each of the above formulas A, B and C, the species M can be any suitable, especially water-solubilizing, counterion.

Especially preferred secondary soap surfactants for use herein are water-soluble members selected from the group consisting of the water-soluble salts of 2-methyl-1-undecanoic acid, 2-ethyl-1-decanoic acid, 2-propyl-1-nonanoic acid, 2-butyl-1-octanoic acid and 2-pentyl-1-heptanoic acid.

Alkali metal sarcosinate surfactant

Other suitable anionic surfactants are the alkali metal sarcosinates of formula $R-CON(R^1)CH_2COOM$, wherein R is C_8 - C_{17} linear or branched alkyl or alkenyl group, R^1 is a C_1 - C_4 alkyl group and M is an alkali metal ion. Preferred examples are the myristyl and oleyl methyl sarcosinates in the form of their sodium salts.

Nonionic surfactant

Essentially any nonanionic surfactants useful for detergent purposes can be included in the compositions.

Exemplary, non-limiting classes of useful nonionic surfactants are listed below.

Nonionic polyhydroxy fatty acid amide surfactant

Polyhydroxy fatty acid amides suitable for use herein are those having the structural formula R_2CONR_1Z wherein: R_1 is H, C_1 - C_4 hydrocarbyl, 2-hydroxy ethyl, 2-hydroxy propyl, or a mixture thereof, preferable C_1 - C_4 alkyl, more preferably C_1 or C_2 alkyl, most preferably C_1 alkyl (i.e., methyl); and R_2 is a C_8 - C_{21} hydrocarbyl, preferably straight-chain C_8 - C_{10} alkyl or alkenyl, more preferably straight-chain C_8 - C_{17} alkyl or alkenyl, most preferably straight-chain C_{11} - C_{17} alkyl or alkenyl, or mixture thereof; and Z is a polyhydroxyhydrocarbyl having a linear hydrocarbyl chain with at least 3 hydroxyls directly connected to the chain, or an alkoxyethylated derivative (preferably ethoxyethylated or propoxyethylated) thereof. Z preferably will be derived from a reducing sugar in a reductive amination reaction; more preferably Z is a glycidyl.

Nonionic condensates of alkyl phenols

The polyethylene, polypropylene, and polybutylene oxide condensates of alkyl phenols are suitable for use herein. In general, the polyethylene oxide condensates are preferred. These compounds include the condensation products of alkyl phenols having an alkyl group containing from about 6 to about 18 carbon atoms in either a straight chain or branched chain configuration with the alkylene oxide.

Nonionic ethoxylated alcohol surfactant

The alkyl ethoxylate condensation products of aliphatic alcohols with from about 1 to about 25 moles of ethylene oxide are suitable for use herein. The alkyl chain of the aliphatic alcohol can either be straight or branched, primary or secondary, and generally contains from 6 to 22 carbon atoms. Particularly preferred are the condensation products of alcohols having an alkyl group containing from 8 to 20 carbon atoms with from about 2 to about 10 moles of ethylene oxide per mole of alcohol.

Nonionic ethoxylated/propoxylated fatty alcohol surfactant

The ethoxylated C_8 - C_{18} fatty alcohols and C_8 - C_{18} mixed ethoxylated/propoxylated fatty alcohols are highly preferred surfactants for use herein, particularly where water soluble. Preferably the ethoxylated fatty alcohols are the C_{10} - C_{18} ethoxylated fatty alcohols with a degree of ethoxylation of from 3 to 50, most preferably these are the C_{12} - C_{18} ethoxylated fatty alcohols with a degree of ethoxylation from 3 to 40. Preferably the mixed ethoxylated/propoxylated fatty alcohols have an alkyl chain length of from 10 to 18 carbon atoms, a degree of ethoxylation of from 3 to 30 and a degree of propoxylation of from 1 to 10.

Nonionic EO/PO condensates with propylene glycol

The condensation products of ethylene oxide with a hydrophobic base formed by the condensation of propylene oxide with propylene glycol are suitable for use herein. The hydrophobic portion of these compounds preferably has a molecular weight of from about 1500 to about 1800 and exhibits water insolubility. Examples of compounds of this type include certain of the commercially available PluronicTM surfactants, marketed by BASF.

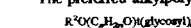
Nonionic HO condensation products with propylene oxide/ethylene diamine adducts

The condensation products of ethylene oxide with the product resulting from the reaction of propylene oxide and ethylenediamine are suitable for use herein. The hydrophobic moiety of these products consists of the reaction product of ethylenediamine and excess propylene oxide, and generally has a molecular weight of from about 2500 to about 3000. Examples of this type of nonionic surfactant include certain of the commercially available TetricTM compounds, marketed by BASF.

Nonionic alkylpolyglycoside surfactant

Suitable alkylpolyglycosides for use herein are disclosed in U.S. Pat. No. 4,565,647, Llenado, issued Jan. 21, 1986, having a hydrophobic group containing from about 6 to about 30 carbon atoms, preferably from about 10 to about 16 carbon atoms and a polysaccharide, e.g., a polyglycoside, hydrophilic group containing from about 1.3 to about 10, preferably from about 1.3 to about 3, most preferably from about 1.3 to about 2.7 saccharide units. Any reducing saccharide containing 5 or 6 carbon atoms can be used, e.g., glucose, galactose and galactosyl moieties can be substituted for the glucosyl moieties. (Optionally the hydrophobic group is attached at the 2-, 3-, 4-, etc. positions thus giving a glucose or galactose as opposed to a glucoside or galactoside.) The intersaccharide bonds can be, e.g., between the one position of the additional saccharide units and the 2-, 3-, 4-, and/or 6- positions on the preceding saccharide units.

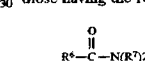
The preferred alkylpolyglycosides have the formula



wherein R^2 is selected from the group consisting of alkyl, alkylphenyl, hydroxyalkyl, hydroxyalkylphenyl, and mixtures thereof in which the alkyl groups contain from 10 to 18, preferably from 12 to 14, carbon atoms; n is 2 or 3, preferably from about 1.3 to about 3, most preferably from about 1.3 to about 2.7. The glycosyl is preferably derived from glucose.

Nonionic fatty acid amide surfactant

Fatty acid amide surfactants suitable for use herein are those having the formula:



wherein R^6 is an alkyl group containing from 7 to 21, preferably from 9 to 17 carbon atoms and each R^7 is selected from the group consisting of hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 hydroxyalkyl, and $-(C_2H_4O)_xH$, where x is in the range of from 1 to 3.

Amphoteric surfactant

Suitable amphoteric surfactants for use herein include the amine oxide surfactants and the alkyl amphocarboxylic acids.

A suitable example of an alkyl amphocarboxylic acid for use herein is Miranol(TM) C2M Conc. manufactured by Miranol, Inc., Dayton, N.J.

Amine oxide surfactant

Amine oxides useful in the present invention include those compounds having the formula:



wherein R^3 is selected from an alkyl, hydroxyalkyl, acylamidopropyl and alkyl phenyl group, or mixtures thereof, containing from 8 to 26 carbon atoms, preferably 8 to 18 carbon atoms; R^4 is an alkylene or hydroxyalkylene group containing from 2 to 3 carbon atoms, preferably 2 carbon atoms, or mixtures thereof; x is from 0 to 5, preferably from 0 to 3; and each R^5 is an alkyl or hydroxyalkyl group containing from 1 to 3, preferably from 1 to 2 carbon atoms, or a polyethylene oxide group containing from 1 to 3, preferably 1, ethylene oxide groups. The R^5 groups can be attached to each other, e.g., through an oxygen or nitrogen atom, to form a ring structure.

These amine oxide surfactants in particular include $C_{10}-C_{18}$ alkyl dimethyl amine oxides and C_8-C_{18} alkoxy ethyl dihydroxyethyl amine oxides. Examples of such materials include dimethyloctylamine oxide, diethyldodecylamine oxide, bis-(2-hydroxyethyl)dodecylamine oxide, dimethyldodecylamine oxide, dipropyldodecylamine oxide, methylethylhexadecylamine oxide, dodecylamidopropyl dimethylamine oxide, cetyl dimethylamine oxide, stearyl dimethylamine oxide, tallow dimethylamine oxide and dimethyl-2-hydroxyoctadecylamine oxide. Preferred are $C_{10}-C_{18}$ alkyl dimethylamine oxide, and $C_{10}-C_{18}$ acylamido alkyl dimethylamine oxide.

Zwitterionic surfactant

Zwitterionic surfactants can also be incorporated into the detergent compositions hereof. These surfactants can be broadly described as derivatives of secondary and tertiary amines, derivatives of heterocyclic secondary and tertiary amines, or derivatives of quaternary ammonium, quaternary phosphonium or tertiary sulfonium compounds. Betaine and sultaine surfactants are exemplary zwitterionic surfactants for use herein.

Betaine surfactant

The betaines useful herein are those compounds having the formula $(R(R')_2N^+R''COO^-)$ wherein R is a C_6-C_{18} hydrocarbyl group, preferably a $C_{10}-C_{16}$ alkyl group or $C_{10}-C_{16}$ acylamido alkyl group, each R' is typically C_1-C_3 alkyl, preferably methyl, and R'' is a C_1-C_3 hydrocarbyl group, preferably a C_1-C_3 alkylene group, more preferably a C_1-C_2 alkylene group. Examples of suitable betaines include cocobetaine, acylamidopropyl dimethyl betaine; hexadecyl dimethyl betaine; $C_{12}-C_{14}$ acylamidopropyl betaine; C_8-C_{14} acylamidohexyldimethyl betaine; $4(C_{12}-C_{16})$ acylmethylamidodimethylammonio-1-carboxybutane; $C_{10}-C_{18}$ acylamidodimethyl betaine; $C_{12}-C_{16}$ acylamidopentadecyldimethyl betaine; $C_{12}-C_{16}$ acylmethylamidodimethyl betaine. Preferred betaines are $C_{12}-C_{18}$ dimethylammonio hexanoate and the $C_{10}-C_{18}$ acylamidopropane (or ethane) dimethyl (or diethyl) betaines. Complex betaine surfactants are also suitable for use herein.

Sultaine surfactant

The sultaines useful herein are those compounds having the formula $(R(R')_2N^+R''SO_3^-)$ wherein R is a C_6-C_{18} hydrocarbyl group, preferably a $C_{10}-C_{16}$ alkyl group, more preferably a $C_{12}-C_{14}$ alkyl group, each R' is typically C_1-C_3 alkyl, preferably methyl, and R'' is a C_1-C_6 hydrocarbyl group, preferably a C_1-C_3 alkylene or, preferably, hydroxy alkylene group.

Amphotolytic surfactant

Amphotolytic surfactants can be incorporated into the detergent compositions hereof. These surfactants can be broadly described as aliphatic derivatives of secondary or tertiary amines, or aliphatic derivatives of heterocyclic secondary and tertiary amines in which the aliphatic radical can be straight chain or branched.

Cationic surfactants

Cationic surfactants can also be used in the compositions herein. Suitable cationic surfactants include the quaternary ammonium surfactants selected from mono C_6-C_{16} , preferably C_8-C_{10} N-alkyl or alkanyl ammonium surfactants wherein the remaining N positions are substituted by methyl, hydroxyethyl or hydroxypropyl groups.

Lime soap dispersant compound

The compositions of the invention may contain a lime soap dispersant compound, which has a lime soap dispersing power (LSDP), as defined hereinafter of no more than 8, preferably no more than 7, most preferably no more than 6. The lime soap dispersant compound is preferably present at

a level of from 0.1% to 40% by weight, more preferably 1% to 20% by weight, most preferably from 2% to 10% by weight of the compositions.

A lime soap dispersant is a material that prevents the precipitation of alkali metal, ammonium or amine salts of fatty acids by calcium or magnesium ions. A numerical measure of the effectiveness of a lime soap dispersant is given by the lime soap dispersing power (LSDP) which is determined using the lime soap dispersion test as described in an article by H. C. Borghetty and C. A. Bergman, J. Am. Oil Chem. Soc., volume 27, pages 88-90, (1950). This lime soap dispersion test method is widely used by practitioners in this art field being referred to, for example, in the following review articles; W. N. Linfield, Surfactant Science Series, Volume 7, p3; W. N. Linfield, Tenside Surf. Det., Volume 27, pages 159-161, (1990); and M. K. Nagarajan, W. F. Masler, Cosmetics and Toiletries, Volume 104, pages 71-73, (1989). The LSDP is the % weight ratio of dispersing agent to sodium oleate required to disperse the lime soap deposits formed by 0.025g of sodium oleate in 30 ml of water of 333 ppm $CaCO_3$ ($Ca:Mg=3:2$) equivalent hardness.

Polymeric lime soap dispersants suitable for use herein are described in the article by M. K. Nagarajan and W. F. Masler, to be found in Cosmetics and Toiletries, Volume 104, pages 71-73, (1989). Examples of such polymeric lime soap dispersants include certain water-soluble salts of copolymers of acrylic acid, methacrylic acid or mixtures thereof, and an acrylamide or substituted acrylamide, where such polymers typically have a molecular weight of from 5,000 to 20,000.

Surfactants having good lime soap dispersant capability will include certain amine oxides, betaines, sulfobetaines, alkyl ethoxysulfates and ethoxylated alcohols.

Exemplary surfactants having a LSDP of no more than 8 for use in accord with the invention include $C_{12}-C_{18}$ dimethyl amine oxide, $C_{12}-C_{18}$ alkyl ethoxysulfates with an average degree of ethoxylation of from 1-5, particularly $C_{12}-C_{15}$ alkyl ethoxysulfate surfactant with a degree of ethoxylation of about 3 (LSDP=4), and the $C_{13}-C_{15}$ ethoxylated alcohols with an average degree of ethoxylation of either 12 (LSDP=6) or 30, sold under the trade names Lutensol A012 and Lutensol A030 respectively, by BASF GmbH.

Solvent

The compositions of the invention may contain organic solvents, particularly when formulated as liquids or gels. The compositions in accord with the invention preferably contain a solvent system present at levels of from 1% to 30% by weight, preferably from 3% to 25% by weight, more preferably from 5% to 20% by weight of the composition. The solvent system may be a mono, or mixed solvent system. Preferably, at least the major component of the solvent system is of low volatility.

Suitable organic solvent for use herein has the general formula $RO(CH_2C(Me)HO)_nH$, wherein R is an alkyl, alkenyl, or alkyl aryl group having from 1 to 8 carbon atoms, and n is an integer from 1 to 4. Preferably, R is an alkyl group containing 1 to 4 carbon atoms, and n is 1 or 2. Especially preferred R groups are n-butyl or isobutyl. Preferred solvents of this type are 1-n-butoxypropane-2-ol (n=1); and 1-(2-n-butoxy-1-methylethoxy)propane-2-ol (n=2), and mixtures thereof.

Other solvents useful herein include the water soluble CARBITOL solvents or water-soluble CELLOSOLV solvents. Water-soluble CARBITOL solvents are compounds of the 2-(2-alkoxyethoxy) ethanol class wherein the alkoxy group is derived from ethyl, propyl or butyl; a preferred

water-soluble carbitol is 2-(2-butoxyethoxy) ethanol also known as butyl carbitol. Water-soluble CELLOSOLV solvents are compounds of the 2-alkoxyethoxy ethanol class, with 2-butoxyethoxyethanol being preferred.

Other suitable solvents are benzyl alcohol, and diols such as 2-ethyl-1,3-hexanediol and 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol.

The low molecular weight, water-soluble, liquid polyethylene glycols are also suitable solvents for use herein.

The alkane mono and diols, especially the C_1-C_6 alkane mono and diols are suitable for use herein. C_1-C_4 monohydric alcohols (eg: ethanol, propanol, isopropanol, butanol and mixtures thereof) are preferred, with ethanol particularly preferred. The C_1-C_4 dihydric alcohols, including propylene glycol, are also preferred.

Hydrotropes

Hydrotrope may be added to the compositions in accord with the present invention, and is typically present at levels of from 0.5% to 20%, preferably from 1% to 10%, by weight.

Useful hydrotropes include sodium, potassium, and ammonium xylene sulfonates, sodium, potassium, and ammonium toluene sulfonate, sodium potassium and ammonium cumene sulfonate, and mixtures thereof.

Optional detergent components

Whilst the rinse aid compositions of the invention preferably contain optional detergent components selected from a detergent builder system, a surfactant system, a solvent, a hydrotrope, a pH adjusting agent and an organic polymenic compound, as described herein, they preferably do not contain cleaning components more typically found in machine dishwashing detergent compositions, such as bleaching species and enzymes.

Form of the compositions

The compositions of the invention can be formulated in any desirable form such as powders, granulates, pastes, liquids and gels. Liquid compositions are most preferred. Liquid compositions

The compositions of the present invention are preferably formulated as liquid compositions which typically comprise from 94% to 35% by weight, preferably from 90% to 40% by weight, most preferably from 80% to 50% by weight of a liquid carrier, e.g., water, preferably a mixture of water and organic solvent.

Gel compositions

Gel compositions are typically formulated with polyalkenyl polyether having a molecular weight of from about 750,000 to about 4,000,000.

Machine dishwashing method

The rinse aid compositions in accord with the present invention may be used in essentially any conventional machine dishwashing method of the conventional type performed using a dishwasher machine, which may be selected from any of those commonly available on the market.

The machine dishwashing method typically comprises treating soiled articles, such as crockery, glassware, hollowware and cutlery, with an aqueous liquid having dissolved or dispersed therein an effective amount of detergent composition. By an effective amount of detergent composition it is generally meant from 8 g to 60 g of detergent composition per wash, dissolved or dispersed in a wash solution volume of from 3 to 10 liters, as are typical product dosages employed in conventional machine dishwashing methods. The wash temperature may be in the range 40° C. to 65° C. as commonly is employed in such processes. The rinse aid composition is typically employed at levels of from 0.5g to 10g of rinse aid composition per rinse cycle.

Wash/rinse Solution

It has been found that calcium carbonate deposits are most likely to be a problem when certain threshold limits of both

Ca^{2+}/Mg^{2+} hardness and CO_3^{2-}/HCO_3^- levels are exceeded in the wash/rinse solution. The compositions of the invention are hence most likely to be beneficial when used in rinse solutions in which said threshold limits have been exceeded.

In particular calcium carbonate deposit formation is likely to be a problem when the CO_3^{2-}/HCO_3^- level in the rinse solution exceeds 8° German hardness, and when the Ca^{2+}/Mg^{2+} level in the rinse solution exceeds 6° (3:1 $Ca:Mg$) German hardness (equivalent to 1.08 mmol Ca^{2+} /liter).

EXAMPLES

The following examples illustrate the present invention.

In the following compositions, the abbreviated identifications have the following meanings:

Citric : Citric acid

Nonionic: $C_{12}-C_{15}$ mixed ethoxylated/propoxylated fatty alcohol with an average degree of ethoxylation of 3.8 and an average degree of propoxylation of 4.5 sold under the tradename Plurafac LF404 by BASF GmbH.

HEDP : Ethane 1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid

DETPMP : Diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid), marketed by Monsanto under the tradename Dequest 2060

EDDS : Ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid [S,S] isomer

AA/MA: Random copolymers of acrylic acid and methacrylic acid in a weight ratio of approximately 30:70, with a molecular weight of about 3,500

Polyacrylate: A polyacrylate homopolymer with an average molecular weight of 8,000 sold under the tradename PA30 by BASF GmbH

SCS: Sodium cumene sulfonate

Citrate: Trisodium citrate dihydrate

MA/AA: Copolymers of 1:4 maleic/acrylic acid, average molecular weight about 80,000.

Protease: Proteolytic enzyme sold under the trade name Savinase by Novo Industries A/S

Amylase: Amylolytic enzyme sold under the trade name Termamyl by Novo Industries A/S

Silicate: Sodium silicate (2.0 ratio)

PB1: Sodium perborate monohydrate

PB4: Sodium perborate tetrahydrate

TAED: Tetraacetyl/ethylene diamine

Paraffin: Paraffin oil, sold under the tradename Winog 70 by Wintershall

Example 1

The following liquid rinse aid compositions were prepared (parts by weight).

	A	B	C	D	E	F
Citric	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Nonionic	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
HEDP	—	5.0	2.5	5.0	5.0	5.0
DETPMP	—	—	3.0	—	—	—
EDDS	—	—	—	3.0	—	—
Polyacrylate	—	—	—	—	5.0	—
AA/MA	—	—	—	—	—	5.0
SCS	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
Ethanol	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Ammonia	0.7	0.7	—	0.7	0.7	0.7
Waterbalance to balance pH 1% solution	3.3	3.3	2.4	3.3	3.3	3.3

Composition A is a prior art composition. Compositions B to F are in accord with the invention.

Calcium carbonate deposition evaluation

The tendency to form $CaCO_3$ deposits when used in a machine dishwashing/rinsing method of Composition B,

15

which is in accord with the invention was compared to that of the prior art Composition A using the following test protocol:

A full set of dinnerware (12 dinner plates, 6 side plates, 12 saucers, 6 glasses, 8 tea cups, 16 stainless steel spoons, 4 silver spoons) was placed in a Bosch Siemens SMS 9022 (tradename) automatic dishwasher. 25g of detergent product (Composition 1, formulation given below) was placed in the machine detergent dispenser, and 3 g of the test rinse aid product added to the rinse aid dispenser. The 65° C. cycle was selected. Subsequent to each admission of water, of known hardness, to the main cavity of the machine a volume of sodium bicarbonate was added to the water to provide a 30° German hardness level of carbonate/bicarbonate ions and 8° German hardness levels (3:1 Ca:Mg) of $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ions (equivalent to 1.44 mmol $\text{Ca}^{2+}/\text{liter}$) in the wash/rinse solution. Subsequent to the dispensing of the detergent to the wash solution 50 g of a representative liquid soil (comprising approximately 1.9% tomato ketchup, 1.9% mustard, 2% egg yolks, 39% milk, 0.6% benzoic acid, 1.9% (dissolved) gravy granules, 3.8% potato, water to balance) was added to the wash solution. This procedure was repeated until 8 complete machine cycles (each comprising prewash, wash, 2 rinses) had been completed (rinse aid is only added to the final rinse).

Results

After 8 complete cycles the machine was stopped and the machine parts and dinnerware were assessed for deposit formation using the following visual scale:

- 0=no deposits
 - 1=slight deposits
 - 2=significant/heavy deposits
- The following results were obtained.

Substrate	Composition	
	A	B
Glassware	1	1
China/ware	2	0
Silverware	2	1
Stainless steel	2	0
Machine door	2	0
Machine heater element	2	1
Machine spray arm	2	0

The MHDP containing formulation (composition B) is seen to give rise to only minor deposit formation. Composition A, by contrast gives rise to significant deposits.

Detergent formulation employed in test protocol

1	
Citrate	29.0
MA/AA	3.7
Sulfate	25.7
PB1	1.9
PB4	8.7
TAED	4.4
Protasec	2.2
Anytase	1.5
Benzoic acid	0.3
Paraffin	0.5

16

continued

Detergent formulation employed in test protocol

1	
Nonionic	1.5
DBTPMP	0.1
Mixture in balance	
pH (1% solution)	10.7

We claim:

1. A rinse aid composition containing a non-nitrogen containing organo diphosphonic acid or a salt or complex thereof, at least 5% by weight of a surfactant system, and from 1% to 60% by weight of a carboxylate or polycarboxylate detergent builder selected from the group consisting of water soluble salts of lactic acid, glycolic acid and ethers thereof, succinic acid, malonic acid, (ethylenedioxy) diacetic acid, maleic acid, diglycolic acid, tartaric acid, tartronic acid, fumaric acid, citric acid, aconitic acid, and citraconic acid, the pH of said composition as a 1% solution in distilled water at 20° C. being less than 7.

2. A rinse aid composition according to claim 1, wherein the detergent builder is included in an amount of from 2% to 30% by weight.

3. A rinse aid composition according to claim 1, wherein the detergent builder is included in an amount of from 2% to 20% by weight.

4. A rinse aid composition according to claim 1 containing an organic polymer containing acrylic acid or its salts, having an average molecular weight of less than 15,000.

5. A rinse aid composition according to claim 4 wherein said organic polymer is a homopolymer having a molecular weight of from 500 to 12,000.

6. A rinse aid composition according to claim 4 wherein said organic polymer is present at a level of from 0.005% to 20% by weight of the composition.

7. A rinse aid composition according to claim 1 wherein said non-nitrogen containing organo diphosphonic acid is a C_1 to C_4 diphosphonic acid present at a level of from 0.005% to 20% by weight of the composition.

8. A rinse aid composition according to claim 7 wherein said non-nitrogen containing organo diphosphonic acid is ethane-1-hydroxy-1,1 diphosphonic acid present at a level of from 0.1% to 15% by weight of the composition.

9. A rinse aid composition according to claim 1 containing from 0.005% to 20% by weight of a heavy metal ion sequestrant comprising at least one organo aminophosphonate, nitrilotriacetic acid, polyaminocarboxylic acid or iminodiacetic acid derivative.

10. A rinse aid composition according to claim 1 containing from 5% to 40% by weight of the surfactant system.

11. A rinse aid composition according to claim 1, wherein the pH of said composition as a 1% solution in distilled water at 20° C. is from 0.5 to 6.5.

12. A rinse aid composition according to claim 1, wherein the pH of said composition as a 1% solution in distilled water at 20° C. is from 1.0 to 5.0.

13. A rinse aid composition according to claim 1, wherein the surfactant system comprises at least one surfactant selected from the group consisting of anionic, cationic, nonionic, amphoteric and zwitterionic surfactants, and mixtures thereof.

14. A rinse aid composition containing a non-nitrogen containing organo diphosphonic acid or a salt or complex thereof, a surfactant system comprising at least one nonionic surfactant, and from 2% to 60% by weight of a carboxylate

17

or polycarboxylate detergent builder selected from the group consisting of water soluble salts of lactic acid, glycolic acid and ethers thereof, succinic acid, malonic acid, (ethylenedioxy) diacetic acid, maleic acid, diglycolic acid, tartaric acid, tartronic acid, fumaric acid, citric acid, aconitic acid, and citraconic acid, the pH of said composition as a 1% solution in distilled water at 20° C. being less than 7.

15. A rinse aid composition according to claim 14, wherein the detergent builder is included in an amount of from 2% to 30% by weight.

16. A rinse aid composition according to claim 14, wherein the detergent builder is included in an amount of from 2% to 20% by weight.

17. A rinse aid composition according to claim 14 containing an organic polymer containing acrylic acid or its salts, having an average molecular weight of less than 15,000.

18. A rinse aid composition according to claim 17 wherein said organic polymer is a homopolymer having a molecular weight of from 500 to 12,000.

19. A rinse aid composition according to claim 17 wherein said organic polymer is present at a level of from 0.005% to 20% by weight of the composition.

20. A rinse aid composition according to claim 14 wherein said non-nitrogen containing organo diphosphonic acid is a

18

C_1 to C_4 diphosphonic acid present at a level of from 0.005% to 20% by weight of the composition.

21. A rinse aid composition according to claim 20 wherein said non-nitrogen containing organo diphosphonic acid is ethane-1-hydroxy-1,1 diphosphonic acid present at a level of from 0.1% to 15% by weight of the composition.

22. A rinse aid composition according to claim 14, wherein the surfactant system comprises at least one non-ionic surfactant selected from the group consisting of ethoxylated and propoxylated nonionic surfactants.

23. A rinse aid composition according to claim 14, wherein the surfactant system is included in the composition in an amount of from 1% to 30% by weight.

24. A rinse aid composition according to claim 14, wherein the surfactant system is included in the composition in an amount of from 5% to 20% by weight.

25. A rinse aid composition according to claim 14 containing from 0.005% to 20% by weight of a heavy metal ion sequestrant comprising at least one organo aminophosphonate, nitrilotriacetic acid, polyaminocarboxylic acid or iminodiacetic acid derivative.

26. A rinse aid composition according to claim 14 containing from 0.5% to 40% by weight of the surfactant system.

* * * * *

03



ES 2 196 256 T3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

Número de publicación 2 196 256
Int. Cl.⁷: C11D 3/06
C11D 3/36

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA T3
Número de solicitud europea: 97203528.1
Fecha de presentación: 12.11.1997
Número de publicación de la solicitud: 0 844 301
Fecha de publicación de la solicitud: 27.05.1998

Título: Método para eliminar el moho de botellas de plástico y aditivo para eliminar moho.

Prioridad 26.11.1996 US 756034

Titular/es: JohnsonDiversey, Inc.
8310 16th Street
Sturtevant, Wisconsin 53177-0902, US

Fecha de la publicación de la mención BOPI: 16.12.2003

Inventor/es: Rouillard, Carol A.

Fecha de la publicación del folleto de patente: 16.12.2003

Agente: Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso

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; solo 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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 28036 Madrid

DESCRIPCION

Método para eliminar el moho de botellas de plásticas y aditivo para eliminar moho.

Antecedentes del invento

En muchos países, las botellas, tales como las botellas de bebidas no alcohólicas, se lavan y reutilizan repetidamente. Las botellas usadas se hacen pasar a través de un aparato de lavado de botellas que limpia la botella, permitiendo ser rellenada y reutilizada. Tanto las botellas de plástico como las de vidrio se someten a reutilización.

Debido a las características físicas de las botellas de vidrio frente a las de las botellas de plástico, las dos se tratan de forma algo diferente. Las botellas de vidrio se someten a un lavado altamente alcalino que contiene 2-4 % de hidróxido sódico a una temperatura generalmente de 70 °C o mayor. Esto es bastante eficaz para eliminar la mayor parte de suciedades.

Una suciedad que es particularmente difícil de eliminar es el moho. El moho se adhiere fuertemente a la superficie de las botellas, tanto de plástico como de vidrio, y es relativamente difícil de eliminar. El moho puede eliminarse de las botellas de vidrio simplemente operando a temperaturas por encima de 60 °C, lo que se hace normalmente. Pero con los envases de plástico esto no es posible. A temperaturas superiores a 60 °C, la mayor parte de los envases de plástico encogerán. Además, temperaturas mayores y una alcalinidad mayor promueven el agrietamiento bajo tensión, que no es estético y puede provocar eventualmente fugas o rotura de la botella. Ciertos tensioactivos promueven también el agrietamiento bajo tensión. Otros productos químicos agresivos tales como lejías eliminarán el moho. Pero éstos corroerán el equipo y por ello son inaceptables. Actualmente se emplea ED TA para mejorar la eliminación de moho. Sin embargo, esto no es siempre totalmente eficaz.

Complicando el problema de la eliminación del moho está el hecho de que su mecanismo de unión a una superficie no se entiende completamente. Se cree que está implicada en la unión una proteína y/o una glicoproteína, pero no se conoce completamente la naturaleza química exacta de esta unión, así como la naturaleza física de esta unión.

Sumario del invento

Es un objeto del presente invento proporcionar un aditivo para un aparato de lavado de botellas que elimine eficazmente el moho de la superficie de los artículos de plástico, tales como botellas, sin destruir el artículo de plástico.

Más particularmente, el presente invento se basa en la premisa de la realización de que una disolución alcalina de lavado que incluye una cantidad eficaz de un fosfato complejo, en combinación con un tensioactivo adecuado, bien no iónico o aniónico, eliminará el moho de las superficies de plástico eficazmente a temperaturas inferiores a 60 °C. Esto, a su vez, permite la eliminación de moho de la superficie de plástico sin la destrucción del envase de plástico. De acuerdo con esto, el presente invento proporciona un método de eliminación de colonias de moho de botellas de plástico, como se especifica en la reivindicación 1.

Más particularmente, el presente invento se basa en la premisa de la realización de que la eliminación de moho se mejora mediante la adición adicional de una cantidad eficaz de un fosfonato que también es útil en la limpieza de la botella. En una realización preferida, la disolución de lavado de las botellas incluirá también un agente quelante tal como gluconato de sodio, glucoheptonato de sodio, o boroheptonato de sodio. A pesar de que los gluconatos se consideran menos eficaces a alcalinidades más suaves, proporcionan un incremento significativo en la eliminación de moho en este sistema. Estos componentes combinados proporcionan una disolución de lavado de botellas extremadamente eficaz que supera a las formulaciones de lavado de botellas usadas actualmente en la eliminación de moho de las superficies de plástico. Además, la formulación del presente invento, incluso con el tensioactivo añadido, no promueve adicionalmente el agrietamiento bajo tensión en relación con las formulaciones disponibles comercialmente. A pesar de formularse principalmente para envases de plástico, esta formulación ayudará también en la eliminación de moho de los envases de vidrio. De acuerdo a esto, el presente invento proporciona un método de eliminación de moho de botellas de plástico y un agente de eliminación de moho según las reivindicaciones 8 y 9 respectivamente.

Los objetos y ventajas del presente invento serán apreciados adicionalmente a la luz de la siguiente descripción detallada y la descripción de los dibujos, en las que:

ES 2 196 256 T3

128

Breve descripción de los dibujos

La Figura es una gráfica que muestra los resultados del ensayo del Ejemplo 2, que demuestra la eliminación de moho de botellas en un aparato comercial de lavado de botellas.

Descripción detallada

El presente invento es un método y solución para limpiar botellas de plástico reutilizables y está particularmente dirigido a la eliminación de moho. Las botellas de plástico reutilizables limpias según el presente invento pueden estar formadas por muchos plásticos diferentes. La mayor parte de las botellas de plástico reutilizables están actualmente formadas de políesteres, tales como politereftalato de etileno, politereftalato de butileno, polinaftalato de etileno y policarbonato. Básicamente, cualquier botella de plástico reutilizable que pueda ser sometida a un lavado alcalino es adecuada para uso en el presente invento.

A título de antecedentes, los aparatos de lavado de botellas generalmente incluyen tres o cuatro secciones. Las botellas se introducen en la máquina y se sostienen a través del proceso de lavado mediante soportes individuales o bolsas. Las botellas se dirigen inicialmente a una sección de preclarado, que está diseñada para eliminar grandes partículas y etiquetas. En esta sección, el agua y los residuos del proceso de limpieza se dirigen hacia las botellas mientras estas se introducen en la máquina.

A continuación, las botellas se transportan a una sección de limpieza o remojo, donde se remojan en una disolución caústica a una temperatura elevada, generalmente no mayor de 60°C para las botellas de plástico tales como las botellas de PET. Después de 7 u. aproximadamente, 30 minutos (generalmente de 9 a 11 minutos) en la sección de remojo, las botellas se llevan a un aclarado caliente y después a un aclarado final con agua potable. El aclarado final se reutiliza entonces para el preclarado inicial posterior.

La disolución de limpieza o remojo es una disolución caústica. Contiene generalmente 0,5 a 5,0%, y preferiblemente 1,0 a 3,0%, de hidróxido sódico para los envases de PET. Esto limpia las botellas y disuelve metales tales como laminas de metal de las etiquetas y los anillos de cierre. Esta disolución caústica, además, en combinación con temperatura y tiempo de contacto, proporciona botellas comercialmente estériles. Sin embargo, a concentraciones de caústico superiores al 3% es excesivo el agrietamiento bajo tensión de las botellas de plástico.

Además de la disolución caústica, la disolución de remojo incluirá un aditivo para potenciar la eliminación de moho. El aditivo de eliminación de moho es una combinación de fosfatos complejos, tensioactivos, y agentes quelantes preferiblemente, particularmente gluconatos y agentes relacionados, así como acondicionadores de agua de entrada tales como los fosfonatos. El aditivo en sí mismo se forma en una disolución acuosa estable concentrada o un polvo premezclado, que se formula con los componentes anteriores en una proporción que mantiene una concentración eficaz de uso de todos los componentes cuando se añaden.

La disolución de remojo en el aparato de lavado de botellas, es decir, a la concentración de uso, debería tener de 1.000 a 2.500 ppm de los fosfatos complejos. Los fosfatos complejos incluyen los polifosfatos habituales. Los fosfatos particulares que pueden emplearse incluyen tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio, tripolifosfato de sodio y potasio, pirofosfato tetrapotásico y pirofosfato tetrasódico, así como otros.

Además del fosfato complejo, la disolución de lavado debe incluir una cantidad eficaz de un tensioactivo, bien un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero, o una mezcla de los mismos. Es importante que los tensioactivos se seleccionen de forma que no promuevan el agrietamiento bajo tensión de las botellas de plástico. Los tensioactivos no iónicos más eficaces son los alcoholes grasos polialcoxilados y los alcoholes polietoxilados de cadena lineal. Estos también se prefieren ya que contribuyen al control de la espuma.

Los tensioactivos de alcoholes alcoxilados disponibles comercialmente incluyen Makon NF 12, Plurafac LF 221, Plurafac LF 223, Plurafac LF 431, Polytengent SLF 18, y Triton DF12, un alcohol polietoxilado modificado. Otros tensioactivos adecuados no iónicos incluyen alquilpoliglicósidos, tales como Triton BC10, Triton CC10 y copolímeros de bloques de EO-PO, tales como Industrol N-3.

Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen sulfonatos de alfa-olefina C_{14} - C_{18} de sodio, tales como Bioterge AS 10, sulfonatos de alquilarilo, alcoholes carboxilados tales como Polytergent CSI, sales de metales alcalinos de ésteres de fosfato tales como Triton H66, alcanolatos de metales alcalinos tales como Monatrop 1250, ácidos carboxílicos de poliglicóler de alcohol graso tales como Akypo LF 1, sulfosulfonato de dioctilo tal como Monawet MO70, etoxilatos modificados tales como Mona NF 10 y Triton DF 20, y sulfonatos de xileno y metal alcalino tales como Eftesol PX93.

Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen iminodipropionatos de alquilo y alquilalcoxi, tales como iminodipropionato de laurilo e iminodipropionato de isodeciloipropilo, vendidos bajo la marca registrada tensioactivo Alkali.

En la disolución de remojo se usará una cantidad de tensioactivo de entre 200 y 1.000 ppm. El límite superior está determinado por economía. Concentraciones mayores que 1.000 ppm proporcionan pequeños beneficios adicionales. Puede preferirse una mezcla de tensioactivos para reducir el agrietamiento bajo tensión y aumentar la eficacia.

Además del fosfato y tensioactivo, la formulación incluye opcionalmente 500-1.000 ppm de un fosfonato orgánico. Los organofosfonatos usados habitualmente incluyen ácido aminotrimetilenfosfónico, 1-hidroxietilfosfónico (1,1-ditosónico), ácido hexametildiaminotetrametilenfosfónico, ácido dietiltriminopentametilfosfónico y ácido fosfonobutanotricarboxílico. Estos ayudan no sólo en la eliminación de moho sino que actúan también en la sección de aclarado del lavador de botellas para proporcionar acondicionamiento del agua de entrada en esa sección, reduciendo la incrustación.

Finalmente, el presente invento puede también incluir uno o más agentes quelantes. Los agentes quelantes adecuados son los gluconatos y composiciones similares. Los agentes quelantes particulares incluyen gluconato de sodio o ácido gluconico, glucoheptonato de sodio y boroleptonato de sodio. Estos podrían estar presentes en la disolución de lavado a una concentración de 500 ppm a 2.000 ppm.

La formulación concentrada puede establecerse en términos de relación de partes en peso de ingredientes activos. La composición eliminadora de moho del presente invento generalmente incluirá de 10 a 25 partes en peso del fosfato complejo, de 2 a 10 partes en peso del tensioactivo, y opcionalmente, pero preferiblemente, de 5 a 10 partes en peso del fosfonato y de 5 a 20 partes en peso del agente quelante, que es preferiblemente gluconato de sodio. Es deseable que dicho tensioactivo sea bien un tensioactivo aniónico seleccionado de sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de alfa-olefina C_{14} - C_{18} y sulfosulfonatos de alquilo, o un tensioactivo no iónico seleccionado entre alcoholes grasos polialcoxilados y alcoholes polietoxilados de cadena lineal. El tensioactivo más preferido para uso en dicha composición es iminodipropionato. Si dicha composición se formula como un líquido, también incluirá una cantidad de líquido caústico para mantener un pH alcalino. El resto del producto entonces debería ser agua. Generalmente, es deseable tener un contenido en ingredientes activos tan alto como sea posible. Con la formulación presente, se puede alcanzar un contenido de ingredientes activos de 10% a 50%.

La Tabla 1 muestra tres formulaciones líquidas diferentes del presente invento. Con las formulaciones líquidas, cada uno de los componentes individuales se combina simplemente con agua. El orden de adición no es significativo. Estos se mezclan hasta que se forma una disolución estable.

TABLA 1

Materias primas	Fórmula 1	Fórmula 2	Fórmula 3
Agua blanda	50,87	51,07	53,24
Gluconato de sodio	7,0	7,0	7,0
Dequest 2000	3,0	3,0	3,0
Líquido caústico 50%	2,0	2,0	2,0
KTPP Líquido 50	27,13	27,13	27,13
Plurafac LF 221 (No iónico 95%)		1,0 (0,95)	0,32 (0,30)
Plurafac LF 223 (No iónico 98%)	1,0 (0,98)		0,31 (0,30)
Triton BG 10 (No iónico 70%)			
Akypo LF4 (aniónico 90%)	2,0 (1,8)	2,0 (1,8)	2,0 (1,8)
Eltesol PX93	7,0	6,8	5,0

Para proporcionar un nivel aceptable de ingredientes activos en la disolución de remojo se añade una cantidad de la composición concentrada a la disolución de remojo. La concentración de uso será generalmente de 0,5 a 1,5 %, prefiriendo 1,25 %.

El presente invento se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes que muestran los métodos preferidos de práctica del invento.

Ejemplo 1

Para analizar la composición de la disolución de lavado de botellas del presente invento, y compararla con los aditivos disponibles comercialmente, se recogieron botellas de consumo actual que contenían colonias de moho. Aproximadamente, el 50 % de las botellas con moho tenían más de 10 colonias de moho. Estas entonces se hicieron pasar a través de un aparato de lavado de botellas bajo idénticas condiciones, con diferentes disoluciones de remojo estándar, y se compararon los resultados de eliminación de moho. Inicialmente, se usó 2,8 % de hidróxido de sodio solo. Esto limpió el 36 % de las botellas, pero dejó 26 % de las botellas con más de 10 colonias de moho. Se ensayaron dos productos comercialmente disponibles, cada uno con 2,8 % de NaOH y un aditivo disponible comercialmente. Estos limpiaron el 46 % y 54 % de las botellas, respectivamente, dejando ambos el 24 % con más de 10 colonias de moho. Se añadió entonces a la disolución que contiene el producto comercialmente disponible 0,25 % peso/volumen de tripolifosfato de sodio (1720 ppm). Esto, a su vez, limpió el 56 % de las botellas y dejó el 12 % con más de 10 colonias de moho. Entonces se añadió a esta disolución 0,02 % peso/volumen de tensioactivo (200 ppm de alcohol alcoholado). Con esta disolución combinada de hidróxido de sodio, tripolifosfato de sodio y tensioactivo, se limpió el 60 % de las botellas, dejando sólo un 6 % de las botellas con más de 10 colonias de moho.

Ejemplo 2

En un segundo estudio, se recogieron botellas de consumo actual que contenían colonias de moho, y se separaron en 7 grupos. La figura es una gráfica que representa los siete grupos. El primer grupo no se lavó, y contenía un 23 % de botellas con más de 10 colonias de moho (control negativo). Un segundo grupo se envió a través de la disolución de lavado de botellas con 2,8 % de hidróxido de sodio (control estándar). Esto limpió el 42 % de las botellas, y dejó un 23 % con más de 10 colonias de moho. Dos

productos disponibles comercialmente listados en RPB y MR se ensayaron de nuevo con 2,8 % de NaOH. Estos limpiaron el 51 % y el 46 % de las botellas, respectivamente, dejando más de 10 colonias de moho en el 27 % y 18 %, respectivamente. Se añadió entonces al hidróxido de sodio la fórmula 3, indicada como "X" en la Figura, a una concentración de 0,4 %. Esto dio como resultado un 46 % de las botellas limpias, dejando el 17 % de las botellas con más de 10 colonias de moho. Entonces se incrementó la concentración al 0,8 %, dando como resultado el 54 % de las botellas limpias y conteniendo el 21 % más de 10 colonias de moho. Finalmente, a una concentración de 1,25 %, se limpió el 65 % de las botellas, teniendo el 13 % de las botellas más de 10 colonias de moho.

Estos ensayos fueron todos relativamente severos y no se esperó alcanzar un 100 % de limpieza o un 100 % de eliminación de moho. Los resultados mostrados en la Fórmula 3 se consideraron significativamente mejores que los de los productos disponibles comercialmente, particularmente al nivel de concentración del 1,25 %.

Estos resultados de los ensayos indican que el tripolifosfato de sodio, en combinación con el tensioactivo no iónico, es particularmente eficaz en la eliminación de moho, y que la Fórmula 3 es una mejora significativa sobre la combinación de tripolifosfato de sodio y tensioactivo no iónico por sí solo. Además, los resultados de los ensayos indicaron que la adición de la Fórmula 3, a pesar del uso del tensioactivo, promovía menos agrietamiento bajo tensión que otros aditivos comerciales. De este modo, el presente invento proporciona una mejor eliminación de moho y promueve un menor agrietamiento bajo tensión que los productos disponibles comercialmente.

A continuación se enumeran las formulaciones secas ejemplares que son útiles para ayudar a eliminar moho, así como una indicación de la eficacia de la eliminación de moho en estudios de laboratorio:

POLVOS		
Material:	Porcentaje en peso	
STPP, granular		45,00
SKTP, granular	63,00	
Gluconato de sodio	25,00	25,00
Dequest 2016D	6,00	6,00
Makon NF 12	6,00	
Carbonato de Sodio		15,00
Poly Tergent SLF-18		6,00
Poly Tergent CS-1		3,00

Eliminación de moho	90-100%	100%
Aditivos Peso/peso	0,4%	0,4%
NaOH	2,80%	1,50%

A continuación se enumeran otras formulaciones líquidas ejemplares.

LÍQUIDOS								
Material:	Porcentaje en peso							
Agua, blanda	74,75	74,50	68,50	49,75	68,10	70,30	70,50	69,20
KTPP, disolución 60%	24,00	24,00	30,00	40,00				
Gluconato de sodio					7,00	7,00	7,0	5,0
Triton DF12		0,25	0,25					
Triton DF16	0,25							
Tensioactivo Alcali	1,00	1,25	1,25					

Xilensulfonato de sodio, disolución al 40%				10,00				
Mona NF 10				0,25				
Industrol N-3					1,50			
NaOH, al 50% en licor					2,00	2,00	2,0	4,0
Dequest 2000					3,00	3,00	3,0	3,30
SKTP, granular					12,00	12,00	12,00	12,50
PoliTergent SLF-18						1,40	2,00	1,00
PoliTergent CS-1					3,00	2,00		3,00
Makon NF-12								
Monatropo 1250								
Carboxisulfonato de alqueno					3,40	2,30	3,50	2,00

Uso a % vol/vol	1,70	1,70	1,40	1,00	0,40	1,00	0,40	1,50
% eliminación de moho				90-100	100	100	100	90-100
% NaOH				2,80	1,5		1,50	1,50

Cada una de estas potencia significativamente la eliminación de moho en una disolución alcalina de lavado de botellas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de eliminación de colonias de moho de botellas de plástico que comprende tratar dichas botellas con una disolución, conteniendo dicha disolución una concentración eficaz de caústico para limpiar dichas botellas, en combinación con 1.000 a 2.500 ppm de un fosfato complejo y 200 a 1.000 ppm de tensioactivo, siendo dichas cantidades eficaces para alcanzar una eliminación potenciada de moho a una temperatura menor que 60° C sin promover el agrietamiento bajo tensión.
2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho fosfato complejo se selecciona del grupo consistente en tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio, tripolifosfato de sodio y potasio, pirofosfato tetrapotásico y pirofosfato tetrasódico.
3. El método según la reivindicación 1, en el que dicho tensioactivo se selecciona del grupo consistente en alcoholes grasos polioxisilados, alcoholes polioxisilados de cadena lineal, sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de alfa-olefina C₁₄-C₁₆, y dioctilsulfosuccinato de sodio.
4. El método según la reivindicación 1, en el que dicha disolución además comprende de 500 a 1.000 ppm de un fosfonato orgánico.
5. El método según la reivindicación 4, en el que dicho fosfonato orgánico se selecciona del grupo consistente en ácido aminotrimetilenfosfónico, 1-hidroxietilén(ácido 1,1-difosfónico), ácido hexametilen-diaminotetrametilenfosfónico, ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, y ácido fosfonobutanotricarboxílico.
6. El método según la reivindicación 1, en el que dicha disolución además incluye un agente quelante seleccionado del grupo consistente en gluconato de sodio, glucoheptonato de sodio y boroheptonato de sodio.
7. El método según la reivindicación 6, en el que dicho agente quelante está presente en una cantidad de 500 a 2.000 ppm.
8. Un método de eliminación de moho de botellas de plástico que comprende remojar dichas botellas en una disolución caústica a una temperatura menor que 60° C, en el que dicha disolución incluye de:
 - 1.000 a 2.500 ppm de fosfato complejo;
 - 200 a 1.000 ppm de tensioactivo seleccionado del grupo consistente en tensioactivos no iónicos y aniónicos;
 - 500 a 1.000 ppm de fosfonato orgánico;
 - 500 a 2.000 ppm de un agente quelante seleccionado del grupo consistente en gluconato de sodio, glucoheptonato de sodio, y boroheptonato de sodio.
9. Un agente de eliminación de moho para uso con una disolución alcalina, que comprende:
 - 10 a 25 partes en peso de un fosfato complejo;
 - 2 a 10 partes en peso de un tensioactivo;
 - 5 a 10 partes en peso de un fosfonato orgánico;
 - 5 a 20 partes en peso de un agente quelante seleccionado del grupo consistente en gluconatos, glucoheptonatos o boroheptonatos, dichas partes en peso proporcionadas en base a los ingredientes activos, siendo el resto agua.
10. El agente según la reivindicación 9, en el que dicho fosfonato orgánico se selecciona del grupo consistente en ácido aminotrimetilenfosfónico, 1-hidroxietilén(ácido 1,1-difosfónico), ácido hexametilen-diaminotetrametilenfosfónico, ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, y ácido fosfonobutanotricarboxílico.
11. El agente según la reivindicación 9, en el que dicho quelante es gluconato de sodio.

12. El agente según la reivindicación 9, en el que dicho tensioactivo se selecciona del grupo consistente en sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de alfa-olefina C₁₄-C₁₆ y sulfosuccinatos de alquilo.

13. El agente según la reivindicación 9, en el que dicho tensioactivo es un tensioactivo no iónico seleccionado del grupo consistente en alcoholes grasos polialcoxilados y alcoholes polietoxilados de cadena lineal.

14. El agente según la reivindicación 9, en el que dicho tensioactivo es un iminodipropionato.

10

15

20

25

30

35

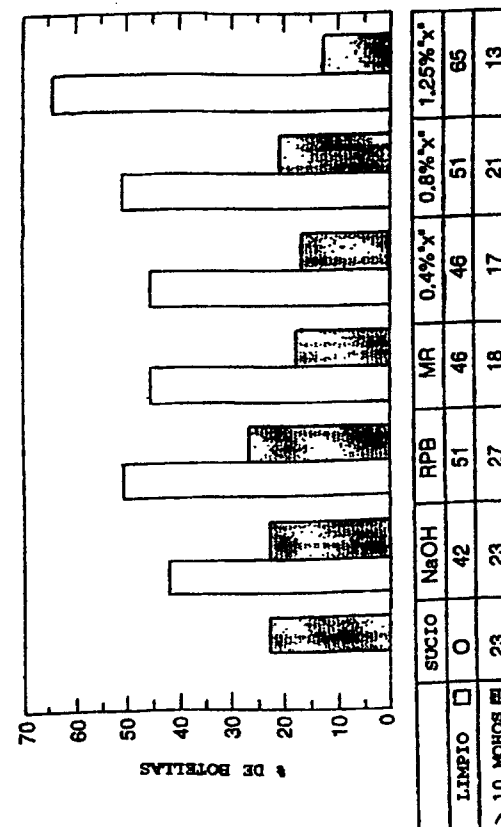
40

45

50

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



Número de publicación: **2 192 976**

Número de solicitud: 200150071

Int. Cl. 7: C11D 3/02

C11D 7/06

C11D 7/10

ES 2 192 976 A1

DESCRIPCION

Composición líquida para el lavado automático de vajillas con protección de la cristalería.

Antecedentes de la invención

Campo técnico

Esta invención se refiere a composiciones para la limpieza de la cristalería. Más particularmente, se refiere a composiciones para limpieza de la cristalería para uso en las máquinas lavavajillas automáticas de tipo industrial e institucional ([&]) donde las composiciones proporcionan protección a la cristalería.

Antecedentes de la técnica

Las composiciones para uso en el lavado de vajillas donde las composiciones proporcionan protección a la cristalería son bien conocidas. Están descritas en las patentes de Estados Unidos 2.575.576; 3.255.117; 3.350.318; 4.416.794 y 4.443.270 que presentan el uso de sales solubles de cinc para este propósito. En la patente de Estados Unidos 2.575.576 se emplea una sal de cinc soluble en agua para evitar la corrosión de las superficies vítreas y cerámicas. En las patentes de Estados Unidos 3.255.117 y 3.350.318 se describen sales solubles de cinc para uso en composiciones detergentes para el lavado automático de vajillas. En la patente de Estados Unidos 3.677.820 se indica que placas sólidas de aleaciones metálicas de cinc se ponen en contacto con la concentración de uso de la composición detergente donde el cinc metal se disuelve lentamente, y con ello se necesita la reposición ocasional para proporcionar protección a la cristalería frente a la corrosión. En la patente de Estados Unidos 4.443.270 se describe una sal soluble de cinc junto con un tensioactivo no iónico poco espumoso y en la patente de Estados Unidos 4.416.794 se describen sales de cloruro, sulfato o acetato de cinc.

En las patentes de Estados Unidos 1.908.148 y 1.933.101 se emplean compuestos inorgánicos insolubles de cinc junto con un tensioactivo. Sin embargo, se requieren cantidades relativamente grandes de los compuestos inorgánicos insolubles de cinc. Además, los compuestos inorgánicos se suspenden en forma de líquidos o suspensiones altamente viscosos que presentan problemas como se explica aquí más adelante.

Sumario de la invención

Sin oponerse a las enseñanzas de la técnica anterior, existe la necesidad de una mejor composición líquida para el lavado automático de vajillas que pueda proporcionar una limpieza eficiente en las máquinas lavavajillas- [&] de ciclo rápido a la vez que proporcione protección a la cristalería.

Por consiguiente, las ventajas de la invención son:

- Proporcionar una composición mejor para el lavado de vajillas.
- Proporcionar una composición mejor para el lavado de vajillas para uso con las máquinas lavavajillas MI de ciclo rápido que previamente han requerido materiales alcalinos altamente corrosivos.
- Proporcionar una composición mejor para el lavado de vajillas del tipo anterior que utiliza cantidades mínimas de sales de cinc.
- Proporcionar un método mejor para utilizar el tipo anterior donde la sal de cinc tiene baja toxicidad.
- Proporcionar un método mejor para utilizar la composición anterior.

Las ventajas anteriores se consiguen por la composición para el lavado de vajillas de esta invención que incluye en una realización un quelato, un material que produce alcalinidad, y una sal orgánica soluble de cinc.

En otra realización, la sal de cinc es gluconato de cinc, formiato de cinc o acetato de cinc.

En una realización preferida, la sal de cinc es gluconato de cinc.

En otra realización preferida más, la composición detergente líquida para el lavado automático de vajillas incluye desde aproximadamente 15% hasta aproximadamente 75% de un quelato, desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 25% de un material que produce alcalinidad, y desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 10% de una sal orgánica soluble de cinc.

SOLICITUD DE PATENTE

A1

Fecha de presentación: **09.03.2000**

Prioridad: **19.03.1999 US 09/272133**
15.02.2000 US 09/504360

Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2003**

Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **16.10.2003**

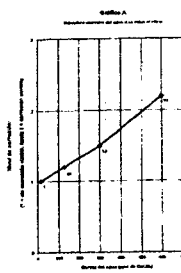
Solicitante/s: **S.C. JOHNSON**
COMMERCIAL MARKETS, INC.
8310 16th Street
Sturtevant, Wisconsin 53177-0902, US

Inventor/es: **Keyes, George B.;**
Seaman, Charles E. y
Kassen, Jon K.

Agente: **Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso**

Título: **Composición líquida para el lavado automático de vajillas con protección de la cristalería.**

Resumen:
Composición líquida para el lavado automático de vajillas con protección de la cristalería. Una composición líquida detergente para el lavado de vajillas con una protección mejorada de la cristalería cuando se emplea en unión con materiales de limpieza que tienen una alta concentración de materiales alcalinos. La composición contiene un compuesto orgánico de cinc soluble que, preferiblemente, es gluconato de cinc y es particularmente adecuado para máquinas lavavajillas comerciales de ciclo rápido ([&]). El gluconato de cinc se prepara in situ o iones cinc y gluconicos se proporcionan en un proceso discontinuo.



Además en otra realización preferida, el quelato está presente en una cantidad desde aproximadamente 30% hasta aproximadamente 70 %, el misterio que produce alcalinidad está presente en una cantidad desde aproximadamente 7% hasta aproximadamente 15%, y la sal orgánica de cinc está presente en una cantidad desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 5%.

En otra realización preferida adicional, el quelato incluye un polímero de lastonato orgánico.

En un aspecto, se proporciona un triángulo para lavar cristalerías que cumple la composición de esta invención y de una manera preferida en conjunto con un agente de aclarado que tiene un tensioactivo no iónico.

En otro aspecto, se forma el gluconato de cinc en una etapa del procedimiento en sí.

En otro aspecto más, los iones de cinc y gluconato se proporcionan a la composición detergente para el lavado de vajillas por medio de las sales de cinc y gluconato.

Los aspectos y ventajas adicionales de la invención serán evidentes a partir de la descripción de las realizaciones preferidas que sigue:

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1 y 2 son gráficos que muestran ciertos resultados de ensayos comparativos.

Descripción de las realizaciones preferidas

Se ha encontrado con las formulaciones de esta invención que, anadiendo tan poca cantidad como de 3 a 6,4 ppm de cinc, en la forma de una sal orgánica soluble en agua, a una concentración de uso del 0,10% de una formulación líquida para lavavajillas [6], se puede conseguir una reducción medible de la corrosión del vidrio cuando se compara con una fórmula idéntica sin el componente de cinc. (Véase la Figura 2). Esto tiene importancia económica para los propietarios de restaurantes o pubs por el ahorro derivado del alargamiento de la vida útil de su cristalería actual; a pesar de la dureza del agua local. La principal aplicación de estos concentrados líquidos son los vasos de cualquier lugar que estén sometidos a repetidos lavados en máquinas de limpieza automática [6] (esto es, lavavajillas). Es importante entender una diferencia principal entre los lavavajillas [6] y los lavavajillas de cocina para los consumidores: los lavavajillas para el mercado de los consumidores (vaquero casero) necesitan tipo amper de 8 a 20 min para realizar un ciclo completo de limpieza, aclarado y desinfección, mientras que los lavavajillas MI completan el ciclo dentro de un plazo de 45 segundos a 75 segundos. Este tiempo reducido de ciclo se consigue en parte usando materias primas altamente alcalinas tales como hidróxido de sodio y potasio, que son corrosivos para las superficies de vidrio. La reducción de la corrosión cumpliendo la composición de esta invención se puede extender también a su uso en concentrados líquidos para el lavado manual de la vajilla.

Este descubrimiento de obtener una reducción de la corrosión sobre el vidrio usando concentraciones extremadamente bajas de formas solubles en agua de sales orgánicas de cinc, ofrece en muchas maneras los descritos en las patentes de Estados Unidos previamente mencionadas No. 1,953,101 y No. 4,908,148. La concentración de cinc soluble de esta invención puede ser menor de 10 veces la concentración mínima citada en las patentes de referencia y aún proporciona un reducción medible de la corrosión del vidrio. Se ha encontrado que los detergentes líquidos de lavado que usan sales orgánicas solubles en agua para proporcionar una concentración de cinc elemental tan baja como el 0,00022% (3,2 ppm) en la dilución final de uso, se puede demostrar que reducen la corrosión del vidrio. En las menciones patentes de la técnica anterior se emplean compuestos inorgánicos insolubles de cinc a un nivel final de cinc de 0,01% (100 ppm).

Puesto que la composición de esta invención proporciona el cinc en una forma soluble en agua, el cinc se distribuye por igual por todo el concentrado y por tanto, cuando se bombea o se mide a los lavavajillas [6], se proporciona una concentración de cinc uniformemente disuelta para mantener el beneficio de reducir la corrosión del vidrio. Las pequeñas bombas convencionales no son típicamente adecuadas para bombear líquidos o suspensiones altamente viscosas como los que se describen en las menciones patentes. De hecho, las fórmulas de las patentes mencionadas lo más probable es que se des/ten al mezclarse fuertemente de la botella.

Como sal orgánica estable soluble en agua, la sal de cinc de esta formulación está mucho más fácilmente disponible para proporcionar protección a la superficie del vidrio de la corrosión alcalina que lo es una forma sólida o coloidal de cinc. En la forma soluble, la sal de cinc de esta composición está dispersada más uniformemente en la solución porque está esencialmente presente en un nivel elemental en comparación con una forma o partícula sólida insoluble mucho más grande. En esencia, un líquido es un sistema más adecuado de dispersión del cinc soluble que se desplaza libremente a la superficie del vidrio o alrededor de ella.

Otra desventaja de las formulas de las menciones patentes '101 y '148 es que contienen fosfatos granulares en una forma o agua, y como tales, una reacción con cinc producirá fosfato de cinc, un compuesto que es insoluble en agua. Esto se indica en la página 1036 de The Condensed Chemical Dictionary (1961). Esto refuerza la razón por la que las formulaciones mostradas en estas patentes mencionadas deben contener de 10 a 20 veces, como mínimo, más material inorgánico de cinc para conseguir una reducción o protección de la corrosión del vidrio. En contraste, las formulaciones de esta invención no usan ningún fosfato inorgánico. Usando una forma insoluble de cinc se requiere una cantidad mucho mayor de material para proporcionar una reducción medible de la corrosión del vidrio, porque hay menos cinc utilizable directamente disponible de la superficie de las partículas insolubles o presente en la superficie del vidrio, que con un sistema estable de cinc solubilizado. En solución, el cinc de esta invención se dispersa al 100% uniformemente por todo el líquido y allí el cinc está más disponible de forma inmediata para proporcionar protección frente a la corrosión del vidrio, cualquiera que sea el mecanismo, que lo es la un sólido insoluble dispersado en una suspensión.

Adicionalmente, el cinc en la forma de material soluble en agua no se separará por sedimentación de la solución en reposo o durante el transporte, lo que es una preocupación normal del manejo de un producto de este tipo. Sin embargo, cuando se trata de dispersar uniformemente e inmovilizar una pequeña partícula insoluble en un líquido, y se desea mantener dicha condición, generalmente se consigue esto añadiendo espesantes que avanzan a la vez más lento el efecto natural de la gravedad que exige que el sólido insoluble separe por sedimentación en el fondo de cualquier recipiente. Las formulaciones de esta invención evitan esta desventaja al encontrar y usar sales orgánicas solubles de cinc en las formulaciones más preferidas.

Cuando se formula cualquier concentrado de limpieza, se debe tener en consideración la toxicidad de cualquier nuevo compuesto químico que se pudiera añadir a una formulación particular. Se ha demostrado que anadiendo un ingrediente aditivo alimentario reconocido a las formulaciones de esta invención y aclarado el mismo como un ingrediente no tóxico, se puede demostrar una reducción de la corrosión del vidrio así como también se evita la adición de un material tóxico que afecte al perfil de toxicidad del producto. Desde el punto de vista ambiental, los niveles de cinc soluble que se puedan encontrar en las aguas residuales que salen del control de lavado están muy por debajo de los límites mínimos que están fijados actualmente en las regulaciones estatales sobre las aguas residuales (25 ppm de cinc). Este nuevo líquido actualizado en las regulaciones estatales sobre las aguas residuales (25 ppm de cinc). Este nuevo material de elección preferido, que se detalla en la lista "CRAS" de la FDA es el gluconato de cinc. También esta nueva inclusión de este material en las formulaciones de uso cuando se comparan con soluciones similares que caliva la capacidad de limpieza de las diluciones de uso cuando se comparan con soluciones similares que no contienen ningún compuesto de cinc soluble en agua, sin embargo, proporciona una reducción medible de la corrosión del vidrio cuando está presente. El gluconato de cinc es el más preferido, sin embargo, se ha encontrado en esta invención que de forma similar, también funcionan bien las concentraciones bajas de formiato de cinc y acetato de cinc.

Se cree que las concentraciones más razonables de las sales orgánicas de cinc solubles en agua en las formulaciones de este descubrimiento estarán en el intervalo desde 1,0 hasta 10,0% que se corresponde con las concentraciones de las diluciones de uso de 0,10% a 1,0% cuando se diluye 1:1000. Así, si la fórmula preferida que contiene gluconato de cinc usa un nivel de 5,0%, entonces en una dilución a una relación 1:1000 la cantidad calculada de cinc elemental soluble en solución será:

$$\begin{aligned} & (5\%)(0,001)(0,894)(0,143) = 0,00064\% \text{ o } 6,4 \text{ ppm de cinc.} \\ & (5\%)(0,001)(0,894)(0,143) = 0,00064\% \text{ o } 6,4 \text{ ppm de cinc.} \end{aligned}$$

Las formulaciones más preferidas de este descubrimiento utilizan sales orgánicas de cinc solubles en agua para reducir la corrosión del vidrio y para proporcionar esta deseada característica incluso en presencia de soluciones altamente alcalinas de hidróxido de sodio y potasio, o independientemente del quelato usado (por ejemplo, EDTA, NTA, materiales orgánicos poliméricos típicamente usados en la aplicación

nes para lavavajillas 181) para controlar los efectos de las aguas duras. Es notable que esta sal de metal pesado permanece en solución en el concentrado y la solución permanece estable durante el almacenaje a largo plazo a la vez que mantiene su capacidad de protección de la corrosión aunque esta en presencia de quelatos que están destinados a socavar metales pesados para inhibir la precipitación como carbonatos de calcio y magnesio, hierro soluble etc, que se pueden depositar sobre la cristalería creando un problema inaceptable de apariencia.

Aunque no se entiende el mecanismo, se aprecia que la sal de cinc soluble en agua continúa proporcionando la propiedad de protección de la corrosión al vidrio en presencia de una concentración dominante del material quelante. El complejo formado entre el quelato y la sal de cinc soluble en agua no inhibe que la propiedad de protección del vidrio sea extendida al vidrio.

El conocimiento adicional de las composiciones de la invención se entenderá con referencia a los siguientes ejemplos en los que todas las partes y porcentajes están en peso a menos que se especifique otra cosa. Estos ejemplos se indican para ilustrar la invención y no se pretende que limiten esta invención de ningún modo.

TABLA 1

Material	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Intervalos %	
					Preferido	Lo más Preferido
Agua	17,20	18,50	18,00	17,05	15,00-20,00	17,00-19,00
Sal trisódica de NTA (40%)	68,50	68,50	68,50	68,50	60,00-75,00	65,00-70,00
Hidróxido de sodio (100%)	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00-7,00	3,00-5,00
Hidróxido de potasio (90%)	5,00	5,00	5,00	5,00	3,00-8,00	4,00-6,00
Dequest 2010*	0,3	1,00	1,50	0,30	0,10-3,00	0,30-1,50
Gluconato de cinc	5,00	3,00	3,00	5,00	2,00-10,00	3,00-5,00
Color amarillo PD&C # 5 (solución 1%)	trazas	trazas	trazas	0,15	0,001-0,30	0,10-0,20

* Solutia Inc. ST. LOUIS, MO

Material	Ej. 5	Ej. 6	Intervalos %	
			Preferido	Lo más preferido
Agua	16,50	17,50	15,00-20,00	17,00-19,00
Sal trisódica de NTA (40%)	68,50	68,50	60,00-75,00	65,00-70,00
Hidróxido de sodio (100%)	5,00	1,00	2,00-7,00	3,00-5,00
Hidróxido de potasio (90%)	1,00	5,0	3,00-8,00	4,00-6,00
Dequest 2010*	1,0	1,00	0,10-3,00	0,30-1,50
Gluconato de cinc	5,00	3,00	2,00-10,00	3,00-5,00
Color amarillo PD&C # 5 (solución 1%)	trazas	trazas	0,001-0,3	0,10-0,20

TABLA 2

Material	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Intervalos %	
				Preferido	Lo más preferido
Agua	11,15	13,70	19,20	10,00-60,00	40,00-50,00
Sal tetrasódica de EDTA (10%)	70,00	12,00	N/A	30,00-75,00	45,00-70,00
Sal trisódica de NTA (40%)	N/A	N/A	30,50	20,00-50,00	30,00-10,00
Hidróxido de sodio (100%)	1,80	9,00	10,00	3,00-15,00	5,00-10,00
Hidróxido de potasio (90%)	1,25	N/A	5,00	3,00-10,00	3,00-6,00
Dequest 2010*	1,50	0,30	0,30	0,10-3,00	0,30-1,50
Gluconato de cinc	5,00	5,00	5,00	2,00-10,00	3,00-5,00
Colorante (solución 1%)	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas

Los materiales de estos ejemplos se añaden en el orden descendente indicado a tanques de acero inoxidable que tienen un mezclador de paletas. Se debe añadir el agua en primer lugar y el colorante en último lugar. Los ingredientes se mezclan hasta que se disuelven a una temperatura en el intervalo de 22-25 °C. Se deben tomar precauciones cuando se añaden los materiales hidróxidos debido al calor exotérmico que se generará de la solución.

El compuesto Dequest 2010 es un polímero orgánico de fosfato y es un agente quelante preferido. Sin embargo, se pueden emplear otros agentes quelantes poliméricos tales como Dequest 2000, Dequest 3000S, Bayhibit AM (Aibright & Wilson) Acusol 445 N (Rohm and Haas Company), Acusol 448 (Rohm and Haas Company) y Acumer 2000 (Rohm and Haas Company).

Aunque el gluconato de cinc es el compuesto orgánico de cinc preferido como se ha indicado antes, se pueden emplear otros, tales como formiato de cinc y acetato de cinc. Para las formulas de los ejemplos 5 y 6 se confirmó que el 5% de gluconato de cinc era un nivel razonable a incorporar en el concentrado de la fórmula base. A una concentración de uso de 0,1% (que contiene el nivel del 5% de gluconato de cinc) se ha observado que tiene lugar una significativa reducción de la corrosión de placas de vidrio en comparación con formulaciones idénticas sin la adición del gluconato de cinc. La Figura 2 compara la propiedad de reducción de la corrosión de la fórmula del Ejemplo No. 5 que contiene gluconato de cinc con la fórmula más altamente corrosiva sin gluconato de cinc (JK 0189 W009). El nivel elemental de cinc en solución en esta concentración de uso es aproximadamente de 6,1 ppm, lo que indica que el método de ensayo es sensible y fiable para determinar el efecto sobre la composición química de la superficie del vidrio con esta baja concentración del ingrediente funcional. La corrosión del vidrio en las concentraciones de uso de la fórmula por debajo del 0,1% (por ejemplo, 0,01% y 0,05%), incluso en agua de 300 ppm de dureza, a causa del bajo nivel de activos, empieza a aproximarse al perfil de corrosión del agua dura, de forma que se recomienda que una concentración de uso de 0,1% sea la dilución mínima considerada. De forma secundaria, se espera que la actividad de limpieza de las diluciones de uso por debajo de 0,1% crezca dramáticamente cuando se compare con la actividad de limpieza de las diluciones de uso del 0,1% de la fórmula JK 0189W009 A que se usó como el punto de referencia elegido.

Resultados de ensayo

Usando la fórmula de los ejemplos 5 y 6 como fórmula base, se alteró el nivel de gluconato de cinc desde los niveles de 5% a 3%, 1% y 0,5% y se ensayó en cuanto al efecto sobre la corrosión del vidrio en la concentración de uso de la fórmula de 0,1%, diluyendo con agua de 300 ppm de dureza. La reducción significativa del nivel de corrosión se observó mientras la concentración de gluconato de cinc fue del 3% o superior. Por debajo del 3% (3,8 ppm de cinc elemental en solución), todavía se observó una tendencia de mejora global en la reducción de la corrosión, pero el nivel es bajo y la variabilidad de la mejora (reducción de la corrosión) es grande. Véase la Tabla A que sigue.

Ensayo A Datos del ensayo de 24 horas
(3 ensayos separados, 5 placas de ensayo por variación de fórmula)

Fórmula	% de gluconato de cinc	Puntuación media de la corrosión	% de reducción de la corrosión
Ejemplos 5 y 6	5,0	3,1	31,1
	3,0	3,5	22,2
	1,0	4,1	2,2
	0,5	4,4	2,2
Fórmula JK 0189 W009 A	0,0	4,5	

Se preparó el producto de los ejemplos 5 y 6, usando agua de 300 ppm de dureza, a concentraciones de uso desde 0,1 % hasta 1,0 % en incrementos de 0,1 % o 0,2 % y se ensayó en cuanto a diferencias de corrosión. Una vez más, la Fórmula JK 0189 W009 A se usó como fórmula de referencia. Las mejoras en la reducción de la corrosión del vidrio se iniciaron una vez que la concentración de la fórmula JK 0189 W009 A fue más alta que cualquiera de las concentraciones de uso de los ejemplos 5 y 6.

Después de preparar una fórmula JK 0189 W009 A (con el cinco por ciento del agua eliminado) el lote se dividió en dos mitades; se añadió gluconato de cinc a un nivel del 5 % a una de las mitades y agua a un nivel del 5 % a la otra mitad. De esta manera todos los otros ingredientes para cada una de las dos variaciones permanecieron los mismos. Usando diluciones de estas concentraciones, se llevaron a cabo los ensayos de corrosión sobre placas de vidrio de laboratorio y sobre vasos Hobart de 200 ml. Para ambos tipos de vidrio ensayado, se usaron condiciones de agua de aproximadamente 10 ppm (agua desionizada) y agua de 300 ppm de dureza. Estos ensayos se realizaron para ver si la reducción del efecto de corrosión vista en los ensayos con placas de laboratorio continuaba en los vasos de bebida reales de un servicio de comidas. Los siguientes tablas B & C muestran los resultados.

Ensayo B Ensayo de corrosión usando la fórmula base

Fórmula (0,1 %)	Puntuación de la corrosión		% de reducción	
	Placas	Vasos	Placas	Vasos
Fórmula JK 0189 W009 A				
Agua desionizada	3,0	2,0	-	-
Agua de 300 ppm de dureza	4,0	4,6	-	-
Ejemplos 5 y 6				
Agua desionizada	2,4	2,0	20	0,0
Agua de 300 ppm de dureza	2,6	3,0	35	31,8

Ensayo C Ensayo de corrosión usando la fórmula base

Fórmula (0,1 %)	Puntuación de la corrosión		% de reducción	
	Placas	Vasos	Placas	Vasos
Fórmula JK 0189 W009 A				
Agua desionizada	1,8	2,6	-	-
Agua de 300 ppm de dureza	3,1	4,1	-	-
Ejemplos 5 y 6				
Agua desionizada	1,1	2,0	22,2	23,1
Agua de 300 ppm de dureza	1,8	3,8	47,1	13,6

Como se puede ver, el nivel de corrosión (puntuaciones) del vidrio es más débil con las diluciones que usan agua desionizada (blanda) que lo es para el agua dura. Parte de la explicación de esto es que el agua blanda no es tan agresiva para el vidrio como el agua dura. Esto se demuestra en la Figura 1 como Gráfico A. La adición de producto a cualquier tipo de agua incrementa la alcalinidad de las soluciones acuosas lo que aumenta su corrosividad potencial; se puede esperar entonces que una dilución del producto con agua dura sea más corrosiva que una dilución hecha con agua desionizada (blanda), y esta es la situación en cualquier comparación de los datos del ensayo B y el ensayo C. Por tanto, la tendencia de la corrosión vista en la Figura 1, Gráfico A se repite con las diluciones del producto usando agua de diferente dureza, no importa si se están observando los datos de una placa de vidrio o de un vaso de bebida.

En forma de porcentaje, la media de la reducción de la corrosión del ensayo B y ensayo C, tanto para las placas como para los vasos cuando el producto de los ejemplos 5 y 6 se diluye con agua desionizada fue 16,3 %, cuando se diluye con agua de 300 ppm de dureza, la media de reducción fue 32,6 %. Para los vasos sólo, la media de reducción en porcentaje en ambos conjuntos de ensayos fue 21,3 %. Los ensayos de limpieza se realizaron también para comparar la Fórmula JK 0189 W009 A y su duplicado con gluconato de cinc, producto de los ejemplos 5 y 6, con otra fórmula de lavado, Fórmula JK 0189 W009 B (que contiene dos veces la alcalinidad de las otras dos fórmulas). Se realizaron dos conjuntos de ensayos usando un lavavajillas automático HOBART a alta temperatura. Cada fórmula se ensayó a concentraciones de 0,1 % y 0,25 % y se preparó diluyendo con agua del grifo local (~ 125 ppm de dureza) y se comparó frente a 7-10 placas sucias (usando suciedad de gusano de carne/arroz) en cada ensayo. La media de los resultados de ambos ensayos es como sigue:

Ensayo D - resultados de limpieza de la fórmula

Cant. de la fórmula	Media de suciedad eliminada, %	
	Ejemplos 5 y 6	JK 0189 W009 B
JK 0189 W009 A		
0,1 %	89,6	87,4
0,25 %	93,4	88,1

Ya que dicha JK 0189 W009 A y los productos de los ejemplos 5 y 6 tienen exactamente la misma fórmula excepto por la adición de gluconato de cinc, debería resultar que la limpieza fuera esencialmente

comparable. Se debe tomar en consideración el hecho de que cuando se usa equipo automático de lavado de vajilla la mayor parte de la limpieza se consigue con la pulverización del agua caliente, lanzada en chorro contra los platos, la limpieza con agua de grifo de los mismos platos sucios del ensayo anterior solo disminuye el 80,09% de la suciedad. Se debe reconocer también que en este ensayo de laboratorio, la suciedad se ensució de tal forma que no se pudiera eliminar en un 100% en una limpieza; la dificultad de su eliminación proporcionalmente el modo de medir entre detergentes que están más destinados a eliminar la verdadera suciedad natural. Si la suciedad del ensayo se eliminara en un 100% de los platos de ensayo entonces las mejoras de la variación de la fórmula serían imposibles de detectar.

De forma idéntica los platos de ensayo sucios, como se usan en el ensayo D anterior, se evaluaron usando un método "DIP" que usó la misma suciedad que se ha mencionado antes. Los platos sucios se sumergieron brevemente (se compararon) en las concentraciones de uso y se aclararon. El porcentaje de suciedad eliminada se determinó pesando los platos de ensayo sucios antes y después de la limpieza. El porcentaje de suciedad eliminada es mucho menor que el del ensayo previo, pero la ventaja mecánica del lavamiento en chorro de agua caliente está eliminada en este ensayo y lo que se observa es cuánto suciedad puede ser humedecida, penetrada, ablandada y eliminada con un suave aclarado después de la separación de la solución; de rúnyo. Los datos que siguen reflejan la media de los resultados de tres ensayos separados.

Figura F: Resultados de limpieza con el método DIP

Fórmula (con. %)	% de suciedad eliminada
Ejemplos 5 y 6 (0,1 % en agua de 300 ppm de dureza)	16,9
Ejemplos 5 y 6 (0,1 % en agua de 300 ppm de dureza)	16,6
JK 0189 W000 A (0,1 % en agua de 300 ppm de dureza)	18,0
JK 0189 W000 B (0,1 % en agua de 300 ppm de dureza)	25,0
Referencia: agua de 300 ppm de dureza	15,3
Agua desionizada sola	15,5

Una vez más, la actividad de limpieza de las fórmulas de los ejemplos 5 y 6 es estadísticamente comparable a los resultados de la JK 0189 W000 A, sin embargo se manifiesta por estos datos, y los datos del ensayo E anterior, que puede haber una muy ligera caída en la capacidad de limpieza cuando se mejora la reducción de la corrosividad para el vidrio. Dada la dinámica de limpieza de los lavavajillas automáticos que usan agua sola, se considera que los usuarios verdaderos a nivel mundial de la fórmula de los ejemplos 5 y 6 no observarán nunca esta pequeña diferencia potencial en la limpieza. Sin embargo, se espera que los usuarios observarán la reducción de la corrosividad para el vidrio y verán esto como un "producto plus" que en efecto alargará la vida útil de su cristalería.

En los ejemplos 1-9 se emplea gluconato de cinc como un compuesto inicialmente en el procedimiento discontinuo en combinación con los materiales alcalinos indicados. Si se desea, el gluconato de cinc se puede formar in situ o se pueden proporcionar los iones de cinc y gluconato en el procedimiento discontinuo de acuerdo con lo que se indica en los siguientes ejemplos 10 y 11.

Ejemplo 10

Material	% en peso
Agua desionizada	17,88%
Ácido gluconico	2,58%
óxido de cinc en polvo (~ 1 micra)	0,51%
Sal trisódica de NTA (40%)	68,40%
Deposet 2010	1,50%
Hidroxido de potasio, escamas (90%)	5,00%
Hidroxido de sodio, anhídrido	1,00%
	100,0%

Los materiales se añaden a un recipiente de reacción adecuado en el orden descendente de la lista. El agua desionizada, ácido gluconico y NTA se combinan en un matraz para un lote y se agitan a velocidad moderada. Se añade el NTA para aumentar el volumen del lote, lo que aumenta las capacidades de mezcla en el matraz del lote. El óxido de cinc en polvo se añade lentamente a la superficie de la mezcla, teniendo cuidado de evitar cualquier aglomeración del polvo. Se aplica calor para llevar la temperatura de la solución a 60 °C. Se añade Deposet 2010 a la solución y se mantiene la temperatura con agitación hasta que se clarifique la solución. Es importante que se mantenga el calor hasta que se clarifique la solución y todas las partículas del óxido de cinc en polvo se hayan disueltas en la solución.

Tan pronto como esté asegurado que el óxido de cinc ha reaccionado completamente con el ácido gluconico para formar gluconato de cinc y la solución se ha clarificado, se separa el calor y se aplica enfriamiento al matraz del lote. Después de la adición de los compuestos causticos, será necesario enfriar debido al calor exotermico de la solución a causa de los álcalis. La solución puede enfriarse ligeramente al añadir los compuestos causticos, pero con un mezclado continuado se clarificará después de varios minutos.

Este método innovará con cualquiera de los detergentes basados en NTA o EDTA conjuntamente con gluconato de cinc. Es importante que se alcance la temperatura de 60 °C para permitir que se complete la reacción del ácido gluconico y el óxido de cinc hasta gluconato de cinc. Si la reacción no es completa, esto es, si la solución no se ha clarificado o hay óxido de cinc aglomerado presente en la solución, la adición del hidroxido de sodio puede reaccionar con el ácido gluconico para formar gluconato de sodio en lugar del deseado gluconato de cinc. Es importante que se siga el orden de adición, en caso contrario la reacción in situ del ácido gluconico y el óxido de cinc puede realizarse muy lentamente a lo largo de varias horas o no realizarse en absoluto.

El siguiente ejemplo proporciona otro método in situ para introducir los componentes del gluconato de cinc a estas formulaciones de detergentes para lavado automático. En este caso los iones de cinc y gluconato son proporcionados por los compuestos de gluconato de sodio y sulfato de cinc.

Ejemplo 11

Material	% en peso
H ₂ O desionizada	16,93
Gluconato de sodio	2,88
Sulfato de cinc H ₂ O	1,19
Sal trisódica de NTA (40%)	68,50
Dequest 2010	1,50
Hidróxido de potasio, escamas (90%)	5,00
Hidróxido de sodio, anhídrido	1,00
	100,00

Se siguen los mismos procedimientos indicados en el Ejemplo 10 para combinar y mezclar los materiales.

Aunque la preparación *in situ* del gluconato de cinc ha sido descrita en el Ejemplo 10 a partir de la reacción del ácido glucónico y óxido de cinc, y de sus iones de cinc y glucónico proporcionados por la adición de gluconato de sodio y sulfato de cinc en el Ejemplo 11, el gluconato de cinc se puede preparar también a partir de otras fuentes de iones de glucónico y cinc tales como la reacción de ácido glucónico con hidróxido de cinc. Se puede hacer que los iones de cinc y el ácido estén disponibles a partir de gluconato de sodio con cloruro de cinc, así como de gluconato de potasio con sulfato de cinc.

Se ha demostrado que la composición de esta invención proporciona mejores resultados cuando se emplea en un lavavajillas comercial de ciclo rápido (RFL). Una ventaja adicional de la compatibilidad/estabilidad de la fórmula se obtiene cuando las fórmulas que contienen cinc se emplean conjuntamente con un lavavajillas que tiene un ciclo de aclarado en el que el agente de aclarado incluye un tensioactivo no iónico.

Possibilidad de aplicación industrial

La invención proporciona composiciones para la limpieza de cristalerías en las que se consigue la protección de la cristalería. Las composiciones son particularmente adecuadas para máquinas lavavajillas de tipo industrial e institucional.

REIVINDICACIONES

1. Una composición, detergente líquida para el lavado automático de vajillas que comprende:
 - (a) un quelato;
 - (b) una base seleccionada del grupo constituido por hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, o una de sus mezclas;
 - (c) al menos aproximadamente 2% de gluconato de cinc.
2. La composición de la reivindicación 1, donde el quelato está presente en una cantidad de aproximadamente 15% a aproximadamente 75%, la base está presente en una cantidad de aproximadamente 5% a aproximadamente 25%, y el gluconato de cinc está presente en una cantidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 10%.
3. La composición de la reivindicación 2, donde el quelato está presente en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 70%, la base está presente en una cantidad de aproximadamente 7% a aproximadamente 15%, y el gluconato de cinc está presente en una cantidad de aproximadamente 3% a aproximadamente 5%.
4. La composición de la reivindicación 2, donde la composición detergente es acuosa y el quelato incluye un polímero de fosfonato orgánico.
5. La composición de la reivindicación 2, donde el quelato se selecciona del grupo constituido por la sal trisódica de NTA y la sal tetrasódica de EDTA.
6. La composición de la reivindicación 2, donde la base es una mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
7. La composición de la reivindicación 1, donde el gluconato de cinc se forma en una etapa del procedimiento *in situ*.
8. La composición de la reivindicación 7, donde el gluconato de cinc se forma por la reacción de ácido glucónico y óxido de cinc.
9. La composición según la reivindicación 7, que comprende iones de cinc y glucónico.
10. La composición de la reivindicación 9, donde los iones de cinc y glucónico son proporcionados por gluconato de sodio y sulfato de cinc.
11. La composición de la reivindicación 7, donde el quelato está presente en una cantidad de aproximadamente 15% a aproximadamente 75%, la base está presente en una cantidad de aproximadamente 5% a aproximadamente 25%, y el gluconato de cinc formado en una etapa del procedimiento *in situ* está presente en una cantidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 10%.
12. Un método para lavar cristalerías en una máquina lavavajillas automática que comprende poner en contacto la cristalería con la composición de la reivindicación 1.
13. El método de la reivindicación 12, que incluye además aclarar la cristalería puesta en dicho contacto, con un agente de aclarado que contiene un tensioactivo no iónico.
14. Un método para preparar una composición detergente líquida para el lavado automático de vajillas como la descrita en las reivindicaciones 1 a 11, que incluye la combinación de un quelato, una base y gluconato de cinc, donde el gluconato de cinc se forma *in situ*.
15. El método de la reivindicación 14, donde el gluconato de cinc se forma a partir de la reacción de ácido glucónico y óxido de cinc.

16. Un método para preparar una composición detergente líquida para el lavado automático de vajillas como la descrita en las reivindicaciones 1 a 11, que incluye la combinación de un quelato, una base e iones de cinc y gluconico.

17. El método de la reivindicación 16, donde los iones de cinc y gluconico son proporcionados por gluconato de sodio y sulfato de cinc.

Gráfico A

Naturaleza corrosiva del agua dura sobre el vidrio

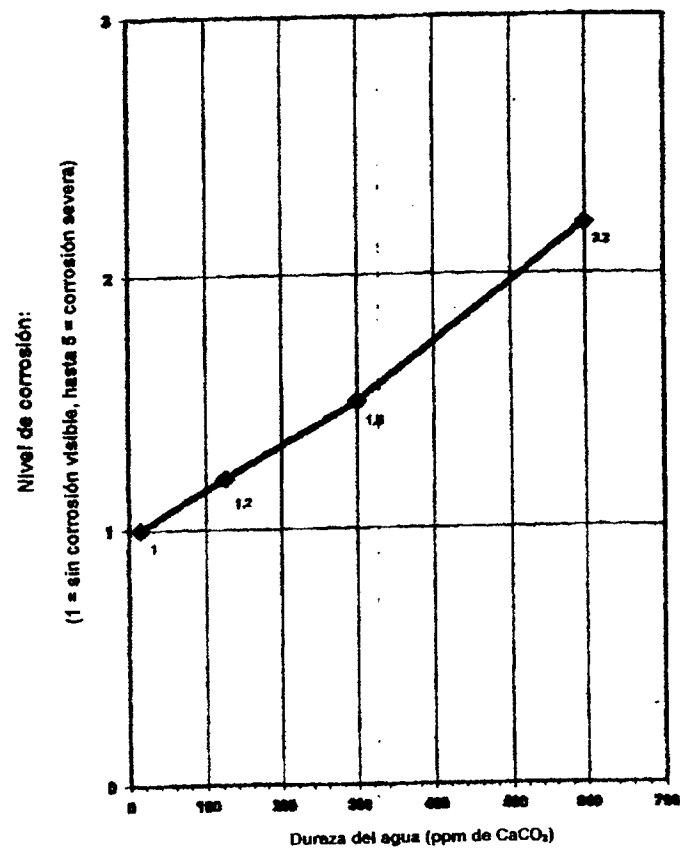


FIG. 1

ES 2 192 976 A1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(1) ES 2 192 976

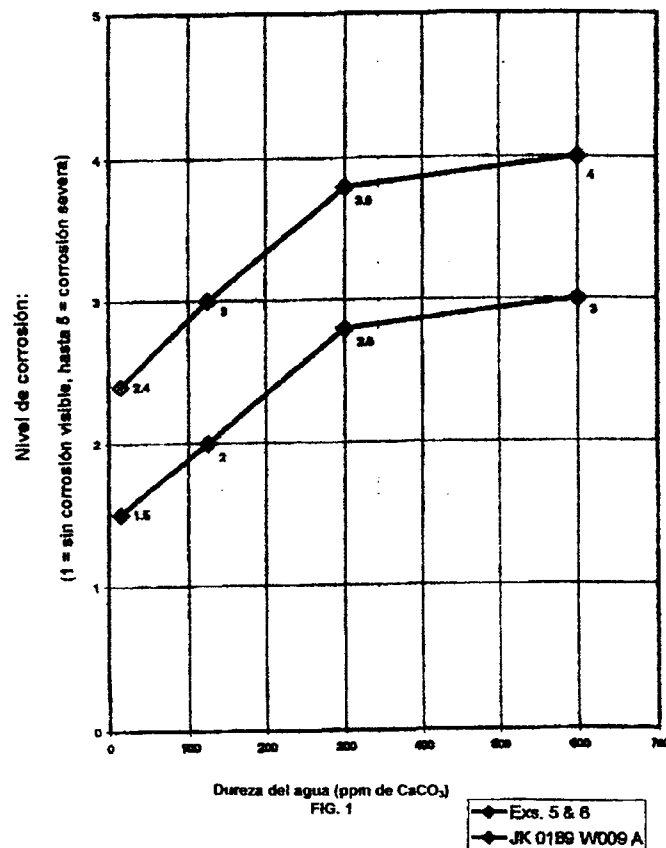
(21) N.º solicitud: 200150071

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 09.03.2000

(12) Fecha de prioridad: 19.03.1999
15.02.2000

Gráfico

Corrosión de las concentraciones de detergente (0,1 %) de la fórmula de los ejemplos 5 y 6 y la fórmula JK 0189 W009 A (referencia) sobre vidrio con diferente dureza del agua en ppm



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) Int. Cl.⁷: C11D 3/02, 7/06, 7/10

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2078300 T (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 16.12.1995	1
A	EP 0109279 A (SURGIKOS INC.) 23.05.1984	1
A	US 4017410 A (MALACHI E. SORGENFREI) 12.04.1977	1

Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud	
---	--

El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones n.º:	
--	--

Fecha de realización del informe 16.09.2003	Examinador A Amaro Roldán	Página 1/1
---	-------------------------------------	---------------