

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 750 872**

(51) Int. Cl.:

**C11D 3/04** (2006.01)  
**C11D 3/20** (2006.01)  
**C11D 3/32** (2006.01)  
**C11D 7/06** (2006.01)  
**C11D 7/08** (2006.01)  
**C11D 7/26** (2006.01)  
**C11D 7/32** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2012 E 17187762 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **26.03.2025 EP 3282004**

---

(54) Título: **Método de lavado de vajilla**

(30) Prioridad:

**13.12.2011 US 201161569898 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:  
**29.05.2025**

(73) Titular/es:

**ECOLAB USA INC. (100.00%)**  
**1 Ecolab Place**  
**St. Paul, MN 55102, US**

(72) Inventor/es:

**MONSRUD, LEE J.;**  
**LANGE, STEVEN J.;**  
**MIRALLES, ALTONY J. y**  
**RISCHMILLER, MICHAEL S.**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

## DESCRIPCIÓN

Método de lavado de vajilla

Campo de la invención

La invención se refiere a un método de limpieza de un artículo en un lavaplatos.

5 Antecedentes de la invención

Los lavaplatos, particularmente los lavaplatos comerciales, tienen que limpiar de forma efectiva una variedad de artículos tales como cacerolas y sartenes, vasos, platos, cuencos y utensilios. Estos artículos incluyen una variedad de suciedad que incluyen proteína, grasa, almidón y azúcar, que pueden ser difíciles de eliminar. A veces, esta suciedad puede estar quemada o endurecida, o degradada térmicamente de otra forma. A menudo, la suciedad puede haberse dejado estar en la superficie durante un periodo de tiempo, haciéndola más difícil de eliminar. Los lavaplatos eliminan la suciedad usando una combinación de detergentes, temperaturas, desinfectantes o acción mecánica del agua.

10 El documento US 2004/019810 describe un método y composición para la eliminación del almidón. El método incluye aplicar una composición alcalina a un plato, después aplicar una composición ácida a un plato y después aplicar una 15 segunda composición alcalina al plato.

Es contra este antecedente que se hace la presente descripción.

Por consiguiente, es un objetivo de la invención reivindicada desarrollar composiciones concentradas y métodos para usarlas para aplicaciones de lavado de vajilla para mejorar el rendimiento de limpieza.

20 Un objeto adicional de la invención es proporcionar métodos para reducir la composición alcalina y/o ácida y/o el consumo de energía necesario para los métodos de lavado de vajilla.

Todavía un objeto adicional de la invención es proporcionar mejoras en sistemas con química de pH alterno, que incluye la reducción de demanda de detergente, eliminación de controladores de conductividad del detergente, uso de agua reducido y/o demanda de energía reducida.

Breve resumen de la invención

25 La invención se refiere a un método de limpieza de un artículo en un lavaplatos que comprende: aplicar directamente al artículo una primera composición de limpieza concentrada que comprende:

(i) de 1% en peso a 90% en peso de una fuente de acidez; en donde la fuente de acidez se selecciona del grupo formado por sulfato de urea, clorhidrato de urea, ácido metanosulfónico, ácido cítrico, ácido glucónico o mezclas de los mismos;

30 (ii) materiales opcionales seleccionados del grupo formado por tensioactivo, espesante, agente quelante, agente blanqueante, catalizador, enzima, agente de solidificación o mezclas de los mismos; y

(iii) agua,

en donde la primera composición de limpieza concentrada tiene al menos 20% en peso de ingredientes activos; y

35 aplicar al artículo una segunda composición seleccionada del grupo formado por una primera composición de limpieza ácida, una primera composición de limpieza alcalina, una segunda composición de limpieza ácida, una segunda composición de limpieza alcalina, una composición de auxiliar de enjuague o mezclas de las mismas.

Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones concentradas pueden usarse en métodos de lavado de vajilla donde el concentrado se aplica directamente al artículo a limpiar, más que aplicarse a un sumidero, o diluida de otra forma, y después se aplica al artículo como una composición lista para usar. Aplicar el concentrado directamente al artículo permite de forma ventajosa que la química concentrada se ponga en contacto directamente con la suciedad de comida. Esto es también ventajoso cuando se usa en un sistema con química de pH alterno. El resultado es que más química concentrada se pone en contacto con el artículo a limpiar y menos química tiene que usarse porque la química en exceso no se necesita más para superar un desplazamiento de pH. Incluso cuando se está usando menos química, la química es más efectiva para eliminar la suciedad de artículos en un lavaplatos en comparación con las versiones listas para usar o diluidas de la química. Se cree que es en parte por el desplazamiento de pH extremo que se da en la suciedad en el artículo además de la exotermia que se libera en la suciedad. Despues de que la química se aplique al artículo, se deja escurrir en el sumidero.

En un aspecto de la invención, los métodos en donde los métodos alcanzan al menos una reducción del 10% en alcalinidad y/o consumo de composición de limpieza ácida en comparación con los métodos que emplean 50 composiciones menos concentradas y/o composiciones aplicadas a un sumidero y/o diluidas antes de la aplicación al

artículo. En otros aspectos, los métodos alcanzan eficacia de limpieza esencialmente similar a los métodos que emplean composiciones menos concentradas, métodos que aplican composiciones a un sumidero y/u otras composiciones diluidas para aplicar una composición lista para usar al artículo. En aspectos adicionales, los métodos alcanzan superior eficacia de limpieza.

- 5 En algunos aspectos, los métodos incluyen formar una composición de limpieza alcalina o ácida concentrada disolviendo una parte de una composición alcalina o ácida sólida con agua y pulverizando la composición de limpieza concentrada directamente en un artículo a limpiar. El método también incluye aplicar al artículo una segunda composición seleccionada del grupo que consiste en una primera composición de limpieza ácida, una primera composición de limpieza alcalina, una segunda composición de limpieza ácida, una segunda composición de limpieza alcalina, una composición de auxiliar de enjuague y mezclas de las mismas. La segunda composición también puede concentrarse o diluirse.

En aspectos adicionales, los métodos incluyen formar una composición alcalina concentrada disolviendo una parte de una composición sólida alcalina con agua donde la composición alcalina concentrada resultante tiene de 0,5 % en peso a 80 % en peso de una fuente de alcalinidad e ingredientes funcionales adicionales. El método incluye pulverizar la composición concentrada alcalina directamente sobre un artículo que se va a limpiar y después pulverizar una composición ácida concentrada sobre el artículo que se va a limpiar. Las composiciones pueden pulverizarse en el artículo a limpiar usando un brazo de lavado, un brazo de enjuague o boquillas de pulverización. La composición ácida concentrada incluye de 0,4% en peso a 80% en peso de un ácido más ingredientes funcionales adicionales.

20 Estas y otras realizaciones serán evidentes para los expertos en la técnica y otras en vistas de la siguiente descripción detallada de algunas realizaciones. Debería entenderse, sin embargo, que este compendio, y la descripción detallada ilustra solo algunos ejemplos de las diversas realizaciones, y no pretende que sean limitantes para la invención reivindicada. Las Figuras representadas en esta memoria no son limitaciones de las diversas realizaciones según la invención y están presentes para ilustración ejemplar de la invención.

#### **Breve descripción de los dibujos**

25 La Figura 1 muestra un lavaplatos de puerta donde la composición de lavado de vajilla concentrada se aplica a través del brazo de enjuague del lavaplatos según una realización de la invención.

La Figura 2 muestra un lavaplatos de puerta donde la composición de lavado de vajilla concentrada se aplica a través de boquillas de pulverización montadas en la parte superior e inferior del lavaplatos según una realización de la invención.

30 La Figura 3 muestra un lavaplatos de puerta donde la composición de lavado de vajilla concentrada se aplica a través de un brazo de enjuague separado según una realización de la invención.

La Figura 4 muestra un lavaplatos de puerta donde la composición de lavado de vajilla concentrada se aplica a través de boquillas adicionales en el brazo de enjuague según una realización de la invención.

35 Diversas realizaciones de la presente invención se describirán en detalle con referencia a los dibujos, en donde números de referencia similares representan partes similares a lo largo de varias vistas. La referencia a diversas realizaciones no limita el alcance de la invención. Las figuras representadas en esta memoria no son limitaciones a las diversas realizaciones según la invención y se presentan para la ilustración ejemplar de la invención.

#### **Descripción detallada**

40 Las realizaciones de esta invención no están limitadas a composiciones concentradas particulares de lavado de vajilla y métodos que usan las mismas, que pueden variar y son entendidas por los expertos en la técnica. Además debe entenderse que toda la terminología usada en esta memoria es con el propósito de describir solo realizaciones particulares, y no se pretende que sean limitantes de ninguna manera o alcance. Por ejemplo, como se usa en esta memoria y las reivindicaciones anexas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" pueden incluir los referentes plurales a menos que el contenido indique claramente otra cosa. Además, todas las unidades, prefijos y símbolos pueden indicarse en su forma del SI aceptada. Los intervalos numéricos enumerados en la memoria son inclusivos de los números que definen el intervalo e incluyen cada número entero en el intervalo definido.

45 Para que la presente invención pueda entenderse más fácilmente, ciertos términos se definen primero. A menos que se defina de otra forma, todos los términos técnicos y científicos usados en esta memoria tienen el mismo significado que se entiende normalmente por un experto en la técnica a la que las realizaciones de la invención pertenecen. Muchos métodos y materiales similares, modificados, o equivalentes a los descritos en esta memoria pueden usarse en la práctica de las realizaciones de la presente invención sin experimentación indebida, los materiales y métodos preferidos se describen en esta memoria. En la descripción y reivindicación de las realizaciones de la presente invención, la siguiente terminología se usará de acuerdo con las definiciones expuestas a continuación.

El término "activos" o "porcentaje de activos" o "porcentaje en peso de activos" o "concentración de activos" se usan de forma intercambiable en esta memoria y se refiere a la concentración de aquellos ingredientes implicados en la limpieza expresada como un porcentaje menos los ingredientes inertes tales como agua o sales.

5 Como se usa en esta memoria, el término "limpieza" significa realizar o ayudar en la eliminación de suciedad, blanqueado, desincrustado, decolorado, reducción de la población microbiana, enjuague o combinación de los mismos.

10 El término "rendimiento de limpieza esencialmente similar" se refiere generalmente al logro mediante un producto de limpieza sustituto o sistema de limpieza sustituto de generalmente el mismo grado (o al menos un grado no significativamente menor) de limpieza o con generalmente el mismo gasto (o al menos no un gasto significativamente menor) de esfuerzo, o ambos. En una realización de la invención, el uso de las composiciones de alcalinidad y/o ácida concentradas en la manera alterna alcalina-ácido-alcalina proporciona al menos un rendimiento de limpieza esencialmente similar, y en muchas realizaciones proporciona superior rendimiento de limpieza, a la aplicación convencional de composiciones de alcalinidad y/o ácida menos concentradas.

15 Como se usa en esta memoria, el término "vajilla" incluye artículos tales como por ejemplo utensilios para comer y cocinar. Como se usa en esta memoria, el término "lavado de vajilla" se refiere a lavar, limpiar y/o enjuagar vajilla.

El término "porcentaje de peso", "% en p", "porcentaje en peso", "% en peso" y variaciones de los mismos, como se usan en esta memoria, se refiere a la concentración de una sustancia como el peso de esa sustancia dividida por el peso total de la composición y multiplicado por 100. Se entiende que, como se usa aquí, "porcentaje", "%" pretenden ser sinónimos con "porcentaje de peso", "% en p".

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

25 Debería notarse también que, como se usa en esta memoria y las reivindicaciones añadidas, el término "configurado" describe un sistema, aparato u otra estructura que está construida o configurada para realizar una tarea particular o adoptar una configuración particular. El término "configurado" puede usarse de forma intercambiable con otras frases similares tales como dispuesto y configurado, construido y dispuesto, adaptado y configurado, adaptado, construido, fabricado y dispuesto.

#### Métodos de uso de composiciones de lavado de vajilla concentradas

30 La descripción se refiere generalmente a composiciones de lavado de vajilla concentradas y métodos de uso de composiciones de lavado de vajilla concentradas. Los métodos de la invención dan por resultado de forma beneficiosa la eliminación del uso de consumo de detergente en exceso (álcali y/o ácido) en aplicaciones de lavado de vajilla, reducción de consumo de agua total en las aplicaciones de lavado de vajilla, reducción de consumo de energía total en aplicaciones de lavado de vajilla, y mejora de la eficacia de limpieza. Sin estar limitado a una teoría particular de la invención, los métodos proporcionan eficacia de limpieza mejorada en parte debido a la aplicación directa de las composiciones alcalinas y/o ácidas a los artículos que necesitan limpieza. Esto es distinto de los métodos de lavado de vajilla convencionales que aplican composiciones a un sumidero de lavaplatos, diluyen las composiciones con agua, y/o proporcionan de otra forma composiciones menos concentradas, listas para usar para la limpieza, en oposición a las composiciones altamente concentradas.

35 La descripción incluye métodos de lavado de vajilla que usan composiciones de lavado de vajilla concentradas. En algunas realizaciones, los métodos incluyen aplicar las composiciones concentradas directamente a un artículo a limpiar, que evita primero la aplicación de las composiciones concentradas al sumidero del lavaplatos. El método del lavado de vajilla donde el concentrado se aplica directamente al artículo a limpiar obvia la distribución del concentrado en un sumidero y después de eso aplica la composición concentrada al artículo como una composición lista para usar (por ejemplo, diluida). Aplicar el concentrado directamente al artículo permite de forma ventajosa que la química concentrada contacte directamente con cualquier suciedad. La aplicación directa de la composición concentrada al artículo puede realizarse bombeando la composición sobre el artículo usando una bomba u otros medios (por ejemplo, aspirador), pulverizando directamente la composición en los artículos (por ejemplo, lista para usar) o puede diluirse ligeramente con agua antes del pulverizado sobre los artículos. Como apreciará un artesano experto, la velocidad de la bomba para cada composición concentrada puede ser ajustable para repartir más o repartir menos de la composición.

40 En algunas realizaciones, los métodos incluyen aplicar al artículo una composición alcalina, una composición ácida y una composición alcalina donde o bien la composición alcalina, la composición ácida, o las composiciones tanto alcalina como ácida pueden concentrarse y aplicarse directamente al artículo a limpiar. En estas realizaciones, el método puede incluir etapas alcalinas o ácidas adicionales donde esas etapas pueden implicar también composiciones diluidas o concentradas. En una realización preferida, las etapas alcalinas y ácidas adicionales preferiblemente se

alternan para proporcionar un patrón alcalino-ácido-alcalino-ácido-alcalino. Mientras se entiende que el método puede incluir tantas etapas alcalinas y ácidas como se desee, el método incluye preferiblemente al menos tres etapas, y no más de ocho etapas.

5 Los métodos de aplicación de una composición concentrada directamente al artículo a limpiar son particularmente ventajosos cuando se usan en un sistema con química de pH alterno. Por ejemplo, si un método de lavado de vajilla usa química alcalina y química ácida en un patrón alterno de alcalina-ácida-alcalina o ácida-alcalina-ácida, y las 10 composiciones detergentes ácidas y alcalinas están hechas diluyendo un detergente concentrado en un sumidero del lavaplatos y después aplicando la química diluida al artículo, el exceso de detergente tiene que aplicarse para hacer al sumidero entero alcalino o ácido. Por ejemplo, si un detergente alcalino se aplica primero y después se aplica un detergente ácido, tiene que diluirse suficiente detergente ácido en el sumidero para superar el pH alcalino del sumidero 15 y hacer el pH ácido. Lo mismo es cierto cuando se lleva un sumidero ácido a un pH alcalino. En contraste, el presente método aplica la química concentrada directamente al artículo a limpiar, dando por resultado un contacto directo entre suciedad que necesita limpieza en un artículo y la química concentrada, evitando así el sumidero totalmente. El resultado es que la química más concentrada y más potente se pone en contacto con el artículo a limpiar y tiene que usarse menos química. Se usa menos química como resultado de que no se necesita más un exceso de química para superar un desplazamiento de pH del sumidero. Después de aplicarse la química al artículo, se deja escurrir al sumidero.

20 De forma beneficiosa, el uso de química alcalina y química ácida, altamente concentrada, alternas, proporciona resultados de limpieza mejorados. Sin limitarse a una teoría particular de la invención, hay un significativo choque de pH que se induce en los artículos (por ejemplo, vajilla), alternando rápidamente de pH 11 a pH 2, y de vuelta a pH 11, en un aspecto. En un aspecto preferido, los métodos de la invención proporcionan un choque de pH incluso mayor oscilando rápidamente el pH de la vajilla de pH 13-14, a pH 2, y después de vuelta a pH 13-14. Como resultado, los resultados de limpieza se mejoran significativamente debido al contacto directo de los compuestos químicos ácidos y 25 alcalinos concentrados con la suciedad que necesita de limpieza en la vajilla. En un aspecto, una reacción exotérmica se da debido a la mezcla de una mezcla de ácido fuerte y una base fuerte (álcali), dando por resultado una eliminación de suciedad sorprendentemente buena más allá del efecto de la eliminación de suciedad del choque de pH en sí mismo. De forma beneficiosa, según los métodos de la invención, la rápida reacción exotérmica se da en la superficie 30 de la vajilla sucia, al contrario que la disolución a granel.

30 El uso alterno de las químicas alcalinas y ácidas mantiene el efecto beneficioso proporcionado por la disolución del tanque de lavado, concretamente proporcionando la acción mecánica para eliminar la suciedad cuando circulaba a través del lavaplatos. Por ejemplo, el enérgico bombeo de la disolución del tanque de lavado sobre los artículos (por ejemplo vajilla) ayuda a eliminar físicamente la suciedad. Como el tanque de lavado circulado contiene una mezcla de las composiciones alcalinas y ácidas, según la invención es preferible ajustar la relación química para favorecer la 35 alcalinidad. En un aspecto, el pH del tanque de lavado está por encima de 9,5 y por encima de 10,5. Para obtener los intervalos de pH alcalinos preferidos, se eligen composiciones alcalinas y ácidas particulares. Los álcalis fuertes tales como NaOH y KOH aportan más alcalinidad; inversamente, los ácidos fuertes tales como HCl y ácido fosfórico neutralizan más de la alcalinidad y disminuyen el pH del tanque de lavado. En un aspecto de la invención, un ácido débil, tal como ácido cítrico, o uno que dé solo un protón, como sulfato de urea, se prefiere sobre un ácido fuerte (es decir, uno que dé múltiples protones).

40 En un aspecto de la invención, el uso de las químicas concentradas elimina la necesidad de incluir un controlador de detergente en un lavaplatos. Esto es particularmente beneficioso, ya que el controlador de detergente es un componente caro en un sistema de distribución de lavado de vajilla. De forma beneficiosa, según los métodos de la invención, un lavaplatos rinde mejor sin el controlador como resultado de que el sensor de conductividad se comporta de forma errática cuando los ácidos y los álcalis se están mezclando continuamente en el tanque de lavado. Según la 45 invención, los niveles de compuestos químicos en el tanque de lavado se controlan ajustando la cantidad de composiciones alcalinas y/o ácidas pulverizadas durante cada ciclo. El control de los tiempos de pulverizado o velocidades de la bomba de pulverizado proporciona un control adecuado para mantener las concentraciones del tanque de lavado y por lo tanto sustituir los controladores de detergente.

50 En un aspecto de la invención, la aplicación directa de química concentrada a los artículos en un lavaplatos da por resultado al menos una reducción del 5% en la química, preferiblemente al menos una reducción del 7,5%, al menos una reducción del 10%, al menos una reducción del 12,5%, al menos una reducción del 20%, y más preferiblemente al menos una reducción del 25%. En un aspecto adicional, la aplicación directa de una química alcalina concentrada a los artículos en un lavaplatos da por resultado al menos una reducción del 5% en la química alcalina, preferiblemente al menos una reducción del 10%, más preferiblemente al menos una reducción del 15%. En un aspecto adicional, la 55 aplicación directa de una química de ácido concentrada, después de la aplicación de una química alcalina concentrada, a los artículos en un lavaplatos da por resultado al menos una reducción del 10% en la química ácida, preferiblemente al menos una reducción del 20%, más preferiblemente al menos una reducción del 30%.

60 En otro aspecto de la invención, la reducción en la cantidad de química total empleada adicionalmente da por resultado una longitud disminuida de un ciclo de lavado de platos. Esto además da por resultado un consumo de agua disminuido; como resultado de la mejora de la eliminación de suciedad esto permite a un lavaplatos usar menos agua y/o energía total. Por ejemplo, las etapas de recirculación del tanque de lavado son las etapas más largas en un ciclo

de lavado del lavaplatos. Según la invención, cuando una composición alcalina concentrada se emplea en lugar de usar un tanque recirculado alcalino, una etapa de recirculación puede reducirse o eliminarse, reduciendo así el tiempo de ciclo total (por ejemplo, el ciclo de 90 segundos puede reducirse a 60 segundos) y la cantidad de agua empleada. En un ejemplo adicional, un lavaplatos de puerta puede usar normalmente un pulverizado de agua de 15,1 a 22,7 L (4 a 6 galones) por minuto (por ejemplo, pulverizado de enjuague final). Emplear métodos de lavado de platos que proporcionan eliminación de suciedad mejorada disminuye la necesidad de la cantidad de agua y por lo tanto el tiempo para aplicar tanta agua en una etapa de enjuague final. Esto puede dar lugar a la reducción de agua en unos pocos litros (galones) de agua por minuto. Además, como el agua de enjuague final de un lavaplatos profesional convencional está a 82°C (180°F), es el mayor factor de consumo de energía en el procedimiento de lavado de platos entero. Por lo tanto, reducir el volumen de agua incluso reduce más significativamente la cantidad de energía necesaria para calentar el agua de enjuague.

De forma beneficiosa, usar composiciones de pH alternas ayuda a eliminar los depósitos minerales del agua dura o residuos de café o té. Y usar composiciones ácidas y alcalinas ayuda a crear una composición más neutra en un intervalo de pH de 7 a 9 en el sumidero final. En algunas partes del mundo, el agua residual de las máquinas de lavado de vajilla debe neutralizarse antes de la eliminación. Por lo tanto, tener una composición neutra final en el sumidero es deseable porque no hay una necesidad de neutralizar adicionalmente la composición o pagar una tarifa de servicio que ahorre tiempo y dinero. El efecto de un sumidero neutro todavía ocurre si las composiciones alcalinas y ácidas concentradas se usan porque los pH alcalinos y ácidos concentrados se compensarán los unos con los otros en el sumidero una vez que escurran de la superficie de artículo a limpiar. Otra ventaja del sumidero más neutro es que ciertos compuestos químicos o ingredientes son más estables a pH neutro. Las enzimas son un ejemplo. Como el sumidero de lavado se coloca durante largos períodos de tiempo, y temperaturas elevadas, las enzimas y lejías tienden a descomponerse dejando así su contribución al rendimiento de limpieza ineficaz. Así, el sumidero más neutro proporciona uno más estable y permite la adición de compuestos químicos que de otra forma serían ineficaces o de vida corta.

Según las realizaciones de la invención, la química concentrada puede aplicarse al artículo a limpiar pulverizando de la composición a través o bien del brazo de lavado o el brazo de enjuague del lavaplatos, o pulverizando la composición a través de un brazo de pulverización adicional o a través de boquillas de pulverización.

En algunas realizaciones, el método incluye pausas entre las etapas alcalina y ácida. Por ejemplo, el método puede continuar según lo siguiente: primera etapa alcalina, primera pausa, primera etapa ácida, segunda pausa, segunda etapa alcalina, tercera pausa. Durante una pausa, no se aplica agente de limpieza adicional al artículo y la composición existente se deja estar en el plato durante un periodo de tiempo.

En algunas realizaciones, el método incluye un enjuague o enjuagues. Por ejemplo, el método puede continuar según lo siguiente: primera etapa alcalina, primera etapa ácida, segunda etapa alcalina, enjuague. De forma alternativa, el método puede continuar según lo siguiente: primera etapa alcalina, primera pausa, primera etapa ácida, segunda pausa, segunda etapa alcalina, tercera pausa, enjuague.

Finalmente, en algunas realizaciones, el método puede incluir una etapa de prelavado opcional antes de la primera etapa alcalina (o primera etapa ácida si la primera composición es ácida).

Los métodos descritos pueden llevarse a cabo en una variedad de lavaplatos, que incluyen lavaplatos de consumo y profesionales. El tiempo para cada etapa en el método puede variar dependiendo del lavaplatos, por ejemplo, si el lavaplatos es un lavaplatos de consumo o un lavaplatos profesional. El tiempo necesario para una etapa de limpieza en lavaplatos de consumo es típicamente de 10 minutos a 60 minutos. El tiempo necesario para el ciclo de limpieza en un lavaplatos profesional de EE.UU. o asiático es típicamente de 45 segundos a 2 minutos, dependiendo del tipo de máquina. Cada etapa del método dura preferiblemente de 2 segundos a 30 minutos.

La temperatura de las disoluciones de limpieza en cada etapa puede variar también dependiendo del lavaplatos, por ejemplo, si el lavaplatos es un lavaplatos de consumo o un lavaplatos profesional. La temperatura de la disolución de limpieza en un lavaplatos de consumo es típicamente de 43°C (110°F) a 66°C (150°F) con un enjuague de hasta 71°C (160°F). La temperatura de la disolución de limpieza en un lavaplatos profesional de alta temperatura en EE.UU. es típicamente 66°C (150°F) a 74°C (165°F) con un enjuague de 82°C (180°F) a 91°C (195°F). La temperatura de un lavaplatos profesional de baja temperatura en EE.UU. es típicamente 49°C (120°F) a 60°C (140°F). Los lavaplatos de baja temperatura incluyen normalmente al menos un enjuague de treinta segundos con una disolución de desinfectado. La temperatura en un lavaplatos profesional de alta temperatura en Asia es típicamente de 55°C (131°F) a 58°C (136°F) con un enjuague final a 82°C (180°F).

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

#### Lavaplatos

Los métodos de la invención pueden llevarse a cabo en una variedad de lavaplatos, que incluyen lavaplatos de consumo y profesionales.

Los métodos descritos pueden llevarse a cabo en cualquier lavaplatos de consumo o profesional. Algunos ejemplos no limitantes de lavaplatos incluyen máquinas de puerta o máquinas de capota, máquinas con cinta transportadora, máquina para debajo del mostrador, lavavasos, máquinas de arrastre, máquinas para cacerolas y sartenes, lava-utensilios y lavaplatos de consumo. Los lavaplatos pueden ser máquinas de o bien un único tanque o multi-tanque. En una realización preferida, el lavaplatos está hecho de material resistente al ácido, especialmente cuando las partes del lavaplatos que están en contacto con la composición ácida no están en contacto también con la composición alcalina.

Un lavaplatos de puerta, también denominado lavaplatos de capota, se refiere a un lavaplatos comercial en donde los platos sucios se colocan en un escurridor y el escurridor se mueve entonces en el lavaplatos. Los lavaplatos de puerta limpian uno o dos escurridores a la vez. En dichas máquinas, el escurridor está estacionario y los brazos de lavado y enjuague se mueven. Una máquina de puerta incluye dos conjuntos de brazos, un conjunto de brazos de lavado y un brazo de enjuague, o un conjunto de brazos de enjuague.

Las máquinas de puerta pueden ser una máquina de alta temperatura o baja temperatura. En una máquina de alta temperatura los platos se desinfectan mediante agua caliente. En una máquina de baja temperatura los platos se desinfectan mediante el desinfectante químico. La máquina de puerta puede ser o bien una máquina de recirculación o una máquina de vaciado y carga. En una máquina de recirculación, la disolución detergente se reutiliza, o "se recircula" entre ciclos de lavado. La concentración de la disolución detergente se ajusta entre los ciclos de lavado de manera que se mantenga una adecuada concentración. En una máquina de vaciado y carga, la disolución de lavado no se reutiliza entre ciclos de lavado. Se añade nueva disolución detergente antes del siguiente ciclo de lavado. Algunos ejemplos no limitantes de máquinas de puerta incluyen el Ecolab Omega HT, el Hobart AM-14, el Ecolab ES-2000, el Hobart LT-1, el CMA EVA-200, American Dish Service L-3DW y HT-25, el Autochlor A5, el Champion D-HB y el Jackson Tempstar.

Los métodos descritos pueden usarse en conjunto con cualquiera de las máquinas de puerta descritas anteriormente. Cuando los métodos se usan en una máquina de puerta, la máquina de puerta puede necesitar modificarse para acomodar la etapa alcalina y/o la etapa ácida concentradas. La máquina de puerta puede modificarse en una de varias formas. En una realización, la composición alcalina o ácida puede aplicarse a los platos usando el brazo de pulverizado de enjuague o los brazos de pulverizado de lavado de la máquina de puerta. En esta realización, el brazo de pulverizado de lavado o enjuague está conectado a un depósito para la composición alcalina o ácida. Las composiciones alcalinas o ácidas pueden aplicarse usando las boquillas originales del brazo de lavado o enjuague. De forma alternativa, pueden añadirse boquillas adicionales al brazo de lavado o enjuague para la composición alcalina o ácida. En otra realización, puede añadirse un brazo de lavado o enjuague adicional a la máquina de puerta para la composición alcalina o ácida. En aún otra realización, las boquillas de pulverización pueden instalarse en la máquina de puerta para la composición alcalina o ácida. En una realización preferida, las boquillas se instalan dentro de la máquina de puerta de una forma tal como para proporcionar la cobertura completa al escurridor de platos.

La Figura 1 muestra un lavaplatos de puerta modificado para proporcionar el álcali o ácido a través del brazo de enjuague del lavaplatos. El lavaplatos (1) consiste en una carcasa (3) provista con patas de soporte (2). En la carcasa (3) se dispone un primer tanque (4) para una disolución de limpieza alcalina. Esta disolución de limpieza alcalina se succiona del tanque (4) usando una bomba (no se muestra) alimentada por medio de tuberías (5) bajo presión a las boquillas de pulverización (6) de un brazo de pulverización superior (17) y un brazo de pulverización inferior (18) y se pulveriza sobre los platos dispuestos en la parte superior del lavaplatos de puerta (1). Después de una pausa, se pulveriza agua de enjuague caliente desde el calentador (13) sobre un brazo de enjuague superior (10) y un brazo de enjuague inferior (12). Para ser capaz de introducir platos sucios en el lavaplatos (1) y sacar los platos limpios de nuevo del lavaplatos (1), el lavaplatos (1) tiene en su parte superior una puerta giratoria en la dirección de la flecha (7) o una parte de la carcasa giratoria (8). Esta parte de la carcasa giratoria (8) se va a girar por medio de una empuñadura (9) por el usuario hacia arriba para abrir y hacia abajo de nuevo para cerrar en la posición ilustrada en las figuras. En el área (11) la parte de la carcasa giratoria (8) solapa la parte de la carcasa (3) en posición cerrada. Según la realización de la Figura 1, el calentador (13) está conectado al brazo de enjuague (10) y (12) mediante tuberías adicionales (14). El álcali o ácido de un recipiente (no se muestra) puede bombearse con una bomba (15). Por medio de esta tubería (14) y la bomba (15), la disolución de limpieza alcalina o ácida y el agua del calentador (13) pueden transportarse a las boquillas (6) de los brazos de enjuague (10) y (12). Los brazos de enjuague (10) y (12) y todas las tuberías (14) están construidos de forma que los brazos de enjuague (10) y (12) están conectados opcionalmente solo al calentador (13) para enjuagar o al calentador (13) y la bomba (15) para la disolución de limpieza alcalina o ácida. Así que es posible pulverizar de forma alternativa agua de enjuague o disolución de limpieza alcalina o ácida en los platos.

La Figura 2 muestra un lavaplatos de puerta donde el álcali o ácido se aplica a través de boquillas de pulverización montadas en la parte superior e inferior del lavaplatos. En la Figura 2, las boquillas adicionales (16) se montan en el área superior e inferior del lavaplatos (1) por encima y por debajo de los brazos de pulverización (17) y (18). Estas boquillas (16) están conectadas a la bomba (15) por medio de tuberías adicionales (14a) (diluido con agua). De esta forma, es posible pulverizar la disolución de limpieza alcalina o ácida sobre las boquillas (16).

La Figura 3 muestra un lavaplatos de puerta donde el álcali o ácido se aplica a través de un brazo de enjuague separado. En la Figura 3, el calentador (13) está conectado a brazos de enjuague (10) y (12) y a brazos de enjuague adicionales (10a) y (12a). El brazo de enjuague superior adicional (10a) está dispuesto cerca del brazo de enjuague

(10) y el brazo de enjuague inferior adicional (12a) cerca del brazo de enjuague inferior (12). Estos brazos de enjuague adicionales (10a) y (12a) están conectados con el calentador (13) y la bomba (no se muestra) para el álcali o ácido. Aquí, la disolución de limpieza alcalina del tanque (4) se pulveriza sobre los brazos de pulverización (17) y (18) por lo que la disolución de limpieza alcalina o ácida concentrada se pulveriza sobre los brazos de enjuague adicionales (10a) y (12a) y la disolución de enjuague sobre los brazos de enjuague (10) y (12).

La Figura 4 muestra un lavaplatos de puerta donde el álcali o ácido se aplica a través de boquillas adicionales (6a) en el brazo de enjuague. Las boquillas adicionales (6a) están conectadas con un suministro de agua y una bomba (15) para dosificar el ácido. Las demás boquillas (6) están conectadas con el calentador (13). En este caso la disolución de enjuague se pulveriza sobre las boquillas (6) de los brazos de enjuague (10) y (12) y la disolución de limpieza alcalina o ácida sobre las boquillas (6a).

En una realización preferida, la máquina de puerta se modifica aplicando la composición alcalina o ácida a través del brazo de lavado o brazo de enjuague de la máquina de puerta. Esta realización es ventajosa porque necesita menos instalación que si se añaden boquillas adicionales al brazo de lavado o enjuague o si las boquillas de pulverización se añaden al interior de la máquina de puerta. En otra realización preferida, la máquina de puerta se modifica añadiendo boquillas de pulverizado al interior de la máquina de puerta. Esta realización es ventajosa porque necesita menos agua que cuando la composición alcalina o ácida se aplica a través del brazo de lavado o enjuague.

Además de modificar la máquina de puerta, el controlador de la máquina de puerta necesitará también modificarse para incluir la etapa alcalina o ácida.

Los métodos descritos pueden usarse también en una lavadora de cacerolas y sartenes y un lava-utensilios. Aquí la lavadora de cacerolas y sartenes y el lava-utensilios se modifican igual que la máquina de puerta. Una máquina de cinta transportadora se refiere a un lavaplatos comercial, en donde los platos sucios se colocan en un escurridor que se mueve a través de un lavaplatos en una cinta transportadora. Una máquina de cinta transportadora limpia continuamente escurridores de platos sucios en vez de un escurridor cada vez. Aquí los colectores son típicamente estacionarios u oscilantes y el escurridor se mueve a través de la máquina.

Una máquina de cinta transportadora puede ser una máquina de tanque único o multi-tanque. La máquina de cinta transportadora puede incluir una sección de prelavado. Una máquina de cinta transportadora puede ser una máquina de alta temperatura o baja temperatura. Finalmente, las máquinas de cinta transportadora principalmente recirculan la disolución detergente. Algunos ejemplos no limitantes de máquinas de cinta transportadora incluyen el Ecolab ES-4400, el Jackson AJ-100, el Stero SCT-44 y el Hobart C-44 y C-66.

Los métodos descritos pueden usarse en conjunto con cualquiera de las máquinas de cinta transportadora descritas anteriormente. Cuando se usan los métodos en una máquina de cinta transportadora, la máquina de cinta transportadora puede necesitar modificarse para acomodar la etapa ácida. La máquina de cinta transportadora puede modificarse añadiendo boquillas de pulverización para la etapa ácida entre tanques para las etapas alcalinas. Las boquillas para la etapa ácida se conectan a una fuente de composición ácida. La posición de las boquillas en la máquina de cinta transportadora puede ajustarse para proporcionar la aplicación de la composición ácida en el momento deseado. La composición ácida puede aplicarse además circulando el ácido a través de un brazo de lavado.

Una máquina para debajo del mostrador se refiere a un lavaplatos similar a la mayoría de los lavaplatos de consumo, en donde el lavaplatos se coloca debajo de un mostrador y los platos se limpian en un escurridor cada vez. En un lavaplatos para debajo del mostrador, el escurridor está estacionario y los brazos de lavado/enjuague se mueven. Las máquinas para debajo del mostrador pueden ser una máquina a alta temperatura o a baja temperatura. La máquina para debajo del mostrador puede ser también una máquina de recirculación o una máquina de vaciado y llenado. Algunos ejemplos no limitantes de máquinas para debajo del mostrador incluyen el Ecolab ES-1000, el Jackson JP-24 y el Hobart LX-40H.

Los métodos descritos pueden usarse en conjunto con cualquiera de las máquinas para debajo del mostrador descritas anteriormente. Cuando se usan los métodos en una máquina para debajo del mostrador, la máquina para debajo del mostrador puede necesitar modificarse para acomodar la etapa ácida, o pueden modificarse las composiciones de limpieza. La máquina para debajo del mostrador puede modificarse para desechar el agua de lavado entre etapas y rellenar con agua fresca. En este caso la cantidad de agente de limpieza puede disminuirse porque se necesitará menos para alcanzar el pH deseado. Cuando el agua de lavado no se desecha entre etapas, la cantidad de agente de limpieza necesario aumentará porque se necesitará más para llevar al pH al nivel deseado. La máquina para debajo del mostrador puede modificarse también añadiendo cámaras de dosificación adicionales que pueden activarse o bien por tiempo o por presión.

El lavaplatos de consumo puede modificarse de una forma similar a las máquinas para debajo del mostrador.

Las máquinas para debajo del mostrador y de consumo se adaptan especialmente para usar con una pastilla.

Los lavavasos pueden usarse también con los métodos descritos. Los lavavasos para debajo del mostrador se modificarán como un lavaplatos para debajo del mostrador. Los lavavasos de bar que utilizan un controlador rotatorio

pueden modificarse incorporando boquillas de pulverización adicionales y depósitos de detergente para la etapa ácida y la segunda etapa alcalina. Además, el ciclo de lavado puede ralentizarse para acomodar los métodos.

Una máquina de arrastre se refiere a un lavaplatos comercial, en donde los platos sucios se colocan en ganchos que se mueven a través de un lavaplatos en una cinta transportadora. Una máquina de arrastre limpia continuamente platos sucios y no se usan escurridores. Aquí los colectores son típicamente estacionarios u oscilantes y la cinta transportadora se mueve a través de la máquina.

Una máquina de arrastre es típicamente una máquina multi-tanque. La máquina de arrastre puede incluir una sección de prelavado. Una máquina de arrastre es típicamente una máquina de alta temperatura. Finalmente, las máquinas de arrastre típicamente recirculan la disolución detergente. Algunos ejemplos no limitantes de máquinas de arrastre incluyen la Serie Meiko BA y el Hobart FT-900.

Los métodos descritos pueden usarse en conjunto con cualquiera de las máquinas de arrastre descritas anteriormente. Cuando los métodos se usan en una máquina de arrastre, la máquina de arrastre puede además necesitar modificarse para acomodar la etapa ácida. La máquina de arrastre puede modificarse añadiendo boquillas de pulverización para la etapa ácida entre tanques para las etapas alcalinas. Las boquillas para la etapa ácida se conectan a una fuente de composición ácida. La posición de las boquillas en la máquina de arrastre puede ajustarse para proporcionar la aplicación de la composición ácida en el momento deseado. La composición ácida puede aplicarse también circulando el ácido a través de un brazo de lavado.

Los lavaplatos descritos anteriormente incluyen dispensadores para repartir el agente de limpieza alcalino y el agente de limpieza ácido. El dispensador puede seleccionarse de una variedad de dispensadores dependiendo de la forma física de la composición. Por ejemplo, una composición líquida puede repartirse usando una bomba, o bien peristáltica o de fuelle por ejemplo, inyección por jeringa/émbolo, alimentación por gravedad, alimentación por sifón, aspiradores, dosis unitaria, por ejemplo usando un paquete soluble en agua tal como una bolsa de polí(alcohol de vinilo) o papel de aluminio, evacuación desde una cámara presurizada, o difusión a través de una membrana o superficie permeable. Si la composición es un gel o un líquido espeso, puede repartirse usando una bomba tal como una bomba peristáltica o de fuelle, inyección por jeringa/émbolo, pistola selladora, dosis unitaria, por ejemplo, usando un paquete soluble en agua tal como una bolsita de polí(alcohol de vinilo) o papel de aluminio, evacuación desde una cámara presurizada, o difusión a través de una membrana o superficie permeable. Finalmente, si la composición es un sólido o polvo, la composición puede repartirse usando un pulverizador, inundación, tornillo sin fin, agitador, dispensador tipo pastilla, dosis unitaria usando un paquete soluble en agua tal como una bolsita de polí(alcohol de vinilo) o papel de aluminio, o difusión a través de una membrana o superficie permeable. El dispensador puede ser también un dispensador dual en que el agente de limpieza alcalino se reparte en un lado, y el agente de limpieza ácido se reparte en el otro lado. Estos dispensadores pueden colocarse en el lavaplatos, fuera del lavaplatos o lejos del lavaplatos. Finalmente, un único dispensador puede alimentar uno o más lavaplatos.

Se entiende que los lavaplatos descritos en esta memoria pueden usarse en conjunto con los métodos descritos. Adicionalmente, los lavaplatos pueden modificarse como se describe y usarse con un método diferente de limpieza. Por ejemplo, en vez de usar los métodos en un lavaplatos modificado, un detergente diferente, por ejemplo, un paquete tensioactivo especial, auxiliar de enjuague, puede circularse a través del lavaplatos modificado, por ejemplo a través de los brazos de lavado o enjuague adicionales, o boquillas de pulverización.

#### Composiciones

En aspectos de la invención el método incluye usar composiciones de lavado de vajilla concentradas. En algunas realizaciones, las composiciones concentradas incluyen composiciones alcalinas, ácidas, o alcalinas y ácidas. En algunas realizaciones, las composiciones alcalinas y ácidas alternan un patrón alcalino-ácido-alcalino o ácido-alcalino-ácido.

Como se describe, los métodos incluyen aplicar al menos una composición concentrada directamente a un artículo en un lavaplatos para la eliminación de suciedad mejorada y el consumo total reducido de los químicos. Las demás composiciones pueden también aplicarse como concentrados directamente al artículo, o pueden diluirse o aplicarse a través del sumidero.

Como se usa en esta memoria, un "concentrado" se refiere a una composición con una alta concentración de ingredientes activos. En la presente descripción, el "concentrado" puede diluirse aún y considerarse "concentrado" o una disolución de concentración intermedia. Por ejemplo, puede ser deseable producir un concentrado como un bloque sólido, polvo o granulado. Pero, para aplicar el concentrado al artículo, una parte del sólido necesitaría primero disolverse con un disolvente como agua para formar una disolución, donde la disolución de concentración intermedia se pulveriza después sobre el artículo. En este ejemplo, la concentración de ingredientes activos en esta disolución de concentración intermedia es aún mayor que la concentración de compuestos activos en el sumidero. Esto es, la composición de limpieza de concentración intermedia puede tener una concentración de al menos 2 veces, al menos 3 veces, al menos 20 veces, al menos 100 veces, al menos 200 veces o al menos 400 veces la concentración de la composición de uso.

En un aspecto, la composición de limpieza de concentración intermedia puede tener una concentración de ingredientes activos menor que la concentración encontrada en el concentrado producido por el fabricante y/o transportado al sitio de uso. Por ejemplo, la composición de limpieza de concentración intermedia puede incluir una concentración de 80% en peso, 50% en peso, 40% en peso, 20% en peso, 10% en peso, 5% en peso, 1% en peso, o 0,5% en peso. En una realización, la composición de limpieza de concentración intermedia puede incluir 100% en peso del concentrado. En algunas realizaciones, la concentración intermedia se refiere a una disolución que tiene al menos 0,3% en peso a 80% en peso, 0,5% en peso a 60% en peso o 1,5% en peso a 50% en peso de ingredientes activos durante el contacto con un artículo en el lavaplatos.

En contraste, como se usa en esta memoria, una composición diluida se refiere a una composición con menos de 0,3% en peso, menos de 0,1% en peso o menos de 0,03% en peso de ingredientes activos.

Las composiciones alcalinas y ácidas concentradas ilustrativas pueden incluir algunos o todos los siguientes materiales mostrados en la Tabla 1:

Tabla 1

Composiciones alcalinas concentradas			
Fuente de alcalinidad	1-90% en peso	20-85% en peso	40-80% en peso
Tensioactivo	0-10% en peso	0,5-8% en peso	1-6% en peso
Agente quelante	0-30% en peso	5-20% en peso	7-10% en peso
Agente blanqueante	0-60% en peso	0,5-40% en peso	1-20% en peso
Catalizador	0,001-3% en peso	0,002-1% en peso	0,01-0,4% en peso
Enzima	0-6% en peso	0,05-4% en peso	0,1-2% en peso
Espesante	0-20% en peso	0,1-10% en peso	0,5-5% en peso
Agente de solidificación	Como se necesite	Como se necesite	Como se necesite
Agua	Resto	Resto	Resto
Composiciones ácidas concentradas			
Ácido	1-90% en peso	20-85% en peso	30-80% en peso
Tensioactivo	0-10% en peso	0,5-8% en peso	1-5% en peso
Agente quelante	0-50% en peso	2,5-30% en peso	5-20% en peso
Desinfectante	0-6% en peso	0,05-4% en peso	0,1-2% en peso
Agente blanqueante	0-6% en peso	0,05-4% en peso	0,1-2% en peso
Agente anticorrosión	0-5% en peso	0,5-4% en peso	1-3% en peso
Catalizador	0,001-3% en peso	0,002-1% en peso	0,01-0,4% en peso
Espesante	0-20% en peso	0,1-10% en peso	0,5-5% en peso
Agente de solidificación	Como se necesite	Como se necesite	Como se necesite
Agua	Resto	Resto	resto

Las composiciones concentradas pueden ser un líquido, líquido espesado, líquido gelificado, pasta, material sólido granular o peletizado, bloque sólido, bloque sólido fundido, polvo, comprimido. Las composiciones líquidas pueden estar hechas típicamente formando los ingredientes en un sistema líquido o disolvente acuoso. Dichos sistemas están hechos típicamente disolviendo o suspendiendo los ingredientes activos en agua o en disolvente compatible y después diluyendo el producto a una concentración apropiada, o bien para formar un concentrado o una disolución de uso del mismo. Las composiciones gelificadas pueden hacerse de forma similar disolviendo o suspendiendo los ingredientes activos en un disolvente compatible que incluye un agente de gelificación a una concentración apropiada. Los

materiales particulados sólidos pueden hacerse mezclando los ingredientes sólidos secos en relaciones apropiadas o aglomerando el material en sistemas de aglomeración apropiados. Los materiales peletizados pueden fabricarse comprimiendo el gránulo sólido o materiales aglomerados en equipo de peletizado apropiado para dar por resultado materiales peletizados de tamaño apropiado. Los materiales de bloque sólido y bloque sólido fundido pueden hacerse introduciendo en un recipiente o bien un bloque pre-endurecido de material o un líquido fundible que endurece en un bloque sólido en un recipiente.

La composición puede proporcionarse a granel o en dosis unitaria. Por ejemplo, las composiciones pueden proporcionarse en un gran bloque sólido que puede usarse para muchos ciclos de limpieza. De forma alternativa, la composición puede proporcionarse en forma de dosis unitaria en donde una nueva composición se proporciona para cada nuevo ciclo de limpieza. En un aspecto preferido la composición concentrada es una composición de bloque sólido.

Las composiciones pueden envasarse en una variedad de materiales, incluyendo una película soluble en agua, recipiente plástico desechable, bolsa flexible, envoltura encogible. Además, las composiciones pueden envasarse de tal forma que permite múltiples formas de producto en un envase, por ejemplo, un líquido y un sólido en un envase de dosis unitaria.

Las composiciones pueden proporcionarse o envasarse de forma separada o juntas. Por ejemplo, la composición alcalina puede proporcionarse y envasarse completamente separada de la composición ácida. De forma alternativa, las composiciones alcalina, ácida y otras composiciones como composiciones de enjuague pueden proporcionarse juntas en un envase. Por ejemplo, las composiciones alcalina, ácida y de enjuague pueden proporcionarse en un bloque o comprimido en capas en donde la primera capa es la primera composición alcalina, la segunda capa es la primera composición ácida y la tercera capa es la segunda composición alcalina y opcionalmente, la cuarta capa es la composición de enjuague. Se entiende que esta disposición en capas puede ajustarse para proporcionar más etapas alcalinas y ácidas como se contempla por la descripción o para incluir enjuagues adicionales o ningún enjuague. Las capas individuales tienen preferiblemente diferentes características que las permiten disolverse en el momento apropiado. Por ejemplo, las capas individuales pueden disolverse a diferentes temperaturas que corresponden a diferentes ciclos de lavado; la capa puede tardar una cierta cantidad de tiempo en disolverse de manera que se disuelvan en el momento apropiado durante el ciclo de lavado; o las capas pueden estar divididas por una barrera física que las permite disolverse en el momento apropiado, tal como una capa de parafina, una película soluble en agua o un recubrimiento químico.

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

#### Composiciones alcalinas

Los métodos descritos incluyen una composición alcalina en donde una composición alcalina concentrada se pone directamente en contacto con un artículo a limpiar durante la etapa alcalina del proceso de limpieza. La composición alcalina puede estar concentrada o diluida, pero el método preferiblemente aplica al menos una composición alcalina concentrada al artículo a limpiar. La composición alcalina incluye una o más fuentes alcalinas. Algunos ejemplos no limitantes de fuentes alcalinas adecuadas incluyen las siguientes: un hidróxido tal como hidróxido sódico o hidróxido de potasio; un silicato alcalino; una etanolamina tal como trietanolamina, dietanolamina y monoetanolamina; un carbonato alcalino; y mezclas de los mismos. La fuente alcalina es preferiblemente un hidróxido o una mezcla de hidróxidos, o un carbonato alcalino. Intervalos de concentración ilustrativos para los materiales en la composición concentrada se describen en la Tabla 1.

En un aspecto, cuando la composición alcalina concentrada está diluida, la fuente alcalina está presente preferiblemente en la composición alcalina diluida de 125 ppm a 5000 ppm, de 250 ppm a 3000 ppm, o de 500 ppm a 2000 ppm. La composición alcalina diluida puede tener un pH de 7 a 14, de 9 a 13, y de 10 a 12. El método puede incluir múltiples etapas alcalinas. Las composiciones alcalinas pueden ser composiciones iguales o diferentes. Asimismo, pueden ser concentraciones diferentes de la misma composición.

La composición alcalina puede incluir ingredientes adicionales. Por ejemplo, la composición alcalina puede incluir agente acondicionador de agua, una enzima, un tensioactivo, un agente de unión, un agente antimicrobiano, un agente blanqueante, un catalizador, un agente desespumante/inhibidor de espuma, un agente de solidificación, un espesante, un agente anti-redepositación, un tinte u odorante, un vehículo, un hidrótropo y mezclas de los mismos.

#### Agente acondicionador de agua

La composición alcalina puede incluir opcionalmente un agente acondicionador de agua. El agente acondicionador de agua puede denominarse como un constructor detergente o agente quelante y generalmente proporciona propiedades de limpieza y propiedades quelantes. Constructores detergentes ilustrativos incluyen sulfato sódico, cloruro sódico, almidones, azúcares, alquilenglicoles C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> tales como propilenglicol. Agentes quelantes ilustrativos incluyen fosfatos, fosfonatos y amino-acetatos. Fosfatos ilustrativos incluyen ortofosfato sódico, ortofosfato de potasio,

pirofosfato sódico, pirofosfato de potasio, tripolifosfato sódico (STPP) y hexametafosfato sódico. Fosfonatos ilustrativos incluyen ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido aminotrietenofosfónico, dietilenotriaminopenta(ácido metilenofosfónico), ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ , aminotri(ácido metilenofosfónico)  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$ , aminotri(metilenofosfonato), sal sódica 2-hidroxietiliminobis(ácido metilenofosfónico)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ , dietilenotriaminopenta(ácido metilenofosfónico)  $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ , dietilenotriaminapenta(metilenofosfonato), sal sódica  $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$  ( $x=7$ ), hexametilenodiamina(tetrametilenofosfonato), sal de potasio  $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$  ( $x=6$ ), bis(hexametilenotriaminapenta(ácido pentametilenofosfónico))  $(\text{HO}_2)\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2]_6\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ , y ácido fosforoso  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Amino-acetatos ilustrativos incluyen ácidos aminocarboxílicos tales como ácido N-hidroxietiliminodiacético, ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etlenodiaminatetraacético (EDTA), ácido N-hidroxietil-etlenodiaminatriacético (HEDTA) y ácido dietilenotriaminapentaacético (DTPA).

#### Enzimas

La composición alcalina puede incluir opcionalmente una o más enzimas, que pueden proporcionar actividad deseable para la eliminación de suciedad con base de proteína, con base de carbohidrato o con base de triglicérido a partir de sustratos como vajilla, tazas y cuencos, y cacerolas y sartenes. Las enzimas pueden actuar degradando o alterando uno o más tipos de residuos de suciedad encontrados en una superficie eliminando así la suciedad o haciendo a la suciedad más eliminable. Tanto la degradación como la alteración de residuos de suciedad pueden mejorar la detergencia reduciendo las fuerzas físicoquímicas que unen la suciedad a la superficie que se está limpiando, es decir, la suciedad se vuelve más soluble al agua. Por ejemplo, una o más proteasas puede escindir estructuras de proteína macromolecular complejas presentes en los residuos de suciedad en moléculas de cadena corta más sencillas que son, de sí mismas, desorbidas más fácilmente de las superficies, solubilizadas o eliminadas más fácilmente de otra forma mediante disoluciones detergivas que contienen dichas proteasas.

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

Una valiosa referencia en enzimas es "Industrial Enzymes", Scott, D., en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>a</sup> edición, (editores Grayson, M. y Eckroth, D.) Vol. 9, págs. 173-224, John Wiley & Sons, Nueva York, 1980.

#### Proteasa

Una proteasa puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente la proteasa se deriva de un microorganismo, tal como una levadura, un moho o una bacteria. Las proteasas preferidas incluyen serina proteasas activas a pH alcalino, preferiblemente derivadas de una cepa de *Bacillus* tal como *Bacillus subtilis* o *Bacillus licheniformis*; estas proteasas preferidas incluyen subtilisinas nativas y recombinantes. La proteasa puede estar purificada o ser un componente de un extracto microbiano, y tanto de tipo salvaje como variante (o bien compuesto químico o recombinante). Ejemplos de enzimas proteolíticas incluyen (con nombres comerciales) Savinase®; una proteasa derivada del tipo *Bacillus lenthus*, tales como Maxacal®, Opticlean®, Durazym® y Properase®; una proteasa derivada de *Bacillus licheniformis*, tales como Alcalase® y Maxatase®; y una proteasa derivada de *Bacillus amyloliquefaciens*, tal como Primase®. Las enzimas proteasa comercialmente disponibles incluyen las vendidas bajo los nombres comerciales Alcalase®, Savinase®, Primase®, Durazym® o Esperase® de Novo Industries A/S (Dinamarca); las vendidas bajo los nombres comerciales Maxatase®, Maxacal® o Maxapem® de Gist-Brocades (Holanda); las vendidas bajo los nombres comerciales Purafect®, Purafect OX y Properase de Genencor International; las vendidas bajo los nombres comerciales Opticlean® u Optimase® de Solvay Enzymes; y similares. También puede usarse una mezcla de dichas proteasas. Por ejemplo, Purafect® es una proteasa alcalina (una subtilisina) que tiene aplicación en programas de limpieza a menor temperatura, de 30°C a 65°C; mientras, Esperase® es una proteasa alcalina de elección para disoluciones detergivas a mayor temperatura, de 50°C a 85°C. Las proteasas detergivas se describen en solicitudes de patente, que incluyen: GB 1.243.784, WO 9203529 A (sistema enzima/inhibidor), WO 9318140 A y WO 9425583 (proteasa tipo tripsina recombinante) de Novo; WO 9510591 A, WO 9507791 (una proteasa que tiene adsorción disminuida e hidrólisis aumentada), WO 95/30010, WO 95/30011, WO 95/29979 de Procter & Gamble; WO 95/10615 (subtilisina *Bacillus amyloliquefaciens*) de Genencor International; EP 130.756 A (proteasa A); EP 303.761 A (proteasa B); y EP 130.756 A. Una proteasa variante es preferiblemente al menos homóloga al 80%, que tiene preferiblemente al menos 80% de identidad de secuencia, con las secuencias de aminoácidos de las proteasas en estas referencias.

Naturalmente, pueden usarse mezclas de diferentes enzimas proteolíticas. Mientras diversas enzimas específicas se han descrito anteriormente, se entiende que puede usarse cualquier proteasa que pueda dar la actividad proteolítica deseada a la composición.

#### Amilasa

Una amilasa puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente la amilasa se deriva de un microorganismo, tal como una levadura, un moho o una bacteria. Las amilasas incluyen las derivadas de un *Bacillus*, tal como *B. licheniformis*, *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* o *B. stearothermophilus*. La amilasa puede estar purificada o ser un componente de un extracto microbiano, y o bien de tipo salvaje o variante (o bien compuesto químico o recombinante), preferiblemente una variante que es más estable bajo condiciones de lavado o remojo previo que una amilasa tipo salvaje.

Ejemplos de enzimas amilasa incluyen las vendidas bajo el nombre comercial Rapidase de Gist-Brocades® (Holanda); las vendidas bajo los nombres comerciales Termamyl®, Fungamyl® o Duramyl® de Novo; Purastar STL o Purastar OXAM de Genencor. Las enzimas amilasa comercialmente disponibles preferidas incluyen la amilasa variante de estabilidad mejorada vendida bajo el nombre comercial Duramyl® de Novo. Puede usarse también una mezcla de amilasas.

Las amilasas adecuadas incluyen: I-amilasas descritas en los documentos WO 95/26397, WO 96/23873 y GB 1.296.839 de Novo; y amilasas mejoradas en estabilidad descritas en J. Biol. Chem., 260(11):6518-6521 (1985); documentos WO 9510603 A, WO 9509909 A y WO 9402597 de Novo; referencias descritas en los documentos WO 9402597; y WO 9418314 de Genencor International. Una variante de I-amilasa es preferiblemente al menos homóloga al 80%, que tiene preferiblemente al menos 80% de identidad de secuencia, con las secuencias de aminoácidos de las proteínas de estas referencias.

Naturalmente, pueden usarse mezclas de diferentes enzimas amilasa. Mientras diversas enzimas específicas se han descrito anteriormente, se entiende que puede usarse cualquier amilasa que pueda dar la actividad amilasa deseada a la composición.

#### Celulasas

Una celulasa adecuada puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente la celulasa se deriva de un microorganismo, tal como un hongo o una bacteria. Las celulasas incluyen las derivadas de un hongo, tal como *Humicola insolens*, *Humicola* cepa DSM1800, o un hongo que produce celulasa 212 que pertenece al género *Aeromonas* y las extraídas del hepatopáncreas de un molusco marino, *Dolabella Auricula Solander*. La celulasa puede estar purificada o ser un componente de un extracto, y o bien de tipo salvaje o variante (o bien compuesto químico o recombinante).

Ejemplos de enzimas celulasa incluyen las vendidas bajo los nombres comerciales Carezyme® o Celluzyme® de Novo, o Cellulase de Genencor. También puede usarse una mezcla de celulasas. Celulasas adecuadas se describen en documentos de patente, que incluyen: la patente de EE.UU. núm. 4.435.307, GB-A-2.075.028, GB-A-2.095.275, DE-OS-2.247.832, WO 9117243 y WO 9414951 A (celulasas estabilizadas) de Novo.

Naturalmente, pueden usarse mezclas de diferentes enzimas celulasa. Mientras diversas enzimas específicas se han descrito anteriormente, se va a entender que puede usarse cualquier celulasa que pueda dar la actividad celulasa deseada a la composición.

#### Lipasas

Una lipasa adecuada puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente la lipasa se deriva de un microorganismo, tal como un hongo o una bacteria. Las lipasas preferidas incluyen las derivadas de una *Pseudomonas*, tal como *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, o de *Humicola*, tal como *Humicola lanuginosa* (típicamente producida de forma recombinante en *Aspergillus oryzae*). La lipasa puede estar purificada o ser un componente de un extracto, y o bien ser de tipo salvaje o variante (o bien compuesto químico o recombinante).

Ejemplos de enzimas lipasa que pueden usarse incluyen las vendidas bajo los nombres comerciales Lipase P "Amano" o "Amano-P" de Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japón o bajo el nombre comercial Lipolase® de Novo. Otras lipasas disponibles comercialmente que pueden usarse incluyen Amano-CES, lipasas derivadas de *Chromobacter viscosum*, por ejemplo, *Chromobacter viscosum* var. *Lipolyticum* NRRLB 3673 de Toyo Jozo Co., Tagata, Japón; lipasas *Chromobacter viscosum* de U.S. Biochemical Corp., U.S.A. y Disoynt Co., y lipasas derivadas de *Pseudomonas gladioli* o de *Humicola lanuginosa*.

Una lipasa preferida se vende bajo el nombre comercial Lipolase® de Novo. Se describen lipasas adecuadas en los documentos de patente, que incluyen: WO 9414951 A (lipasas estabilizadas) de Novo, WO 9205249, RD 94359044, GB 1.372.034, Solicitud de patente japonesa 53.20487 abierta a inspección pública el 24 de febrero de 1978 de Amano Pharmaceutical Co. Ltd., y EP 341.947.

Naturalmente, pueden usarse mezclas de diferentes enzimas lipasa. Mientras diversas enzimas específicas se han descrito anteriormente, se va a entender que puede usarse cualquier lipasa que pueda dar la actividad lipasa deseada a la composición.

#### Enzimas adicionales

Enzimas adecuadas adicionales incluyen una cutinasa, una peroxidasa, una gluconasa. Enzimas cutinasa adecuadas se describen en el documento WO 8809367 A de Genencor. Las peroxidases conocidas incluyen peroxidasa de rábano picante, ligninasa y haloperoxidases tales como cloro- o bromo-peroxidasa. Peroxidases adecuadas se describen en los documentos WO 89099813 A y WO 8909813 A de Novo. Las enzimas peroxidasa pueden usarse en combinación con fuentes de oxígeno, por ejemplo, percarbonato, perborato, peróxido de hidrógeno. Enzimas adicionales se describen en los documentos WO 9307263 A y WO 9307260 A de Genencor International, WO 8908694 A de Novo y la patente de EE.UU. núm. 3.553.139 de McCarty *et al.*, Patente de EE.UU. núm. 4.101.457 de Place *et al.*, Patente de EE.UU. núm. 4.507.219 de Hughes y Patente de EE.UU. núm. 4.261.868 de Hora *et al.*

Una enzima adicional, tal como una cutinasa o peroxidasa, puede derivarse de una planta, un animal o un microorganismo. Preferiblemente la enzima se deriva de un microorganismo. La enzima puede estar purificada o ser un componente de un extracto, y ser o bien de tipo salvaje o variante (o bien compuesto químico o recombinante).

Naturalmente, mezclas de diferentes enzimas adicionales pueden incorporarse en esta invención. Mientras diversas enzimas específicas se han descrito anteriormente, se va a entender que puede usarse cualquier enzima adicional que pueda dar la actividad enzimática deseada a la composición.

## 15 Tensioactivo

La composición alcalina puede incluir opcionalmente un tensioactivo. El tensioactivo o mezcla tensioactiva puede seleccionarse de agentes de superficie activa no iónicos, no iónicos semi-polares, aniónicos, catiónicos, anfóteros o zwitteriónicos, solubles en agua o dispersables en agua; o cualquier combinación de los mismos.

Un listado típico de las clases y especies de tensioactivos útiles en esta memoria aparecen en la Patente de EE.UU. núm. 3.664.961.

### Tensioactivos no iónicos

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

1. Compuestos poliméricos de poloxipropileno-poloxietileno en bloque basados en propilenglicol, etilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y etilenodiamina como el compuesto de hidrógeno reactivo iniciador. Ejemplos de compuestos poliméricos hechos a partir de propoxilación y etoxilación secuencial del iniciador están disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales Pluronic® y Tetronic® fabricados por BASF Corp.

Los compuestos Pluronic® son compuestos difuncionales (dos hidrógenos reactivos) formados condensando óxido de etileno con una base hidrófoba formada por la adición de óxido de propileno a los dos grupos hidroxilo de propilenglicol. Esta parte hidrófoba de la molécula pesa de 1.000 a 4.000. El óxido de etileno se añade entonces para atrapar este hidrófobo entre grupos hidrófilos, se controla en longitud para constituir de 10% en peso a 80% en peso de la molécula final.

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

2. Productos de condensación de un mol de alquilfenol en donde la cadena alquilo, de configuración de cadena lineal o cadena ramificada, o de constituyente alquilo único o dual, contiene de 8 a 18 átomos de carbono con de 3 a 50 moles de óxido de etileno. El grupo alquilo puede, por ejemplo, estar representado por diisobutileno, di-amilo, propileno polimerizado, iso-octilo, nonilo y di-nonilo. Estos tensioactivos pueden ser condensados de óxido de polietileno, polipropileno y polibutileno de alquilfenoles. Ejemplos de compuestos comerciales de esta química están disponibles en el mercado bajo los nombres comerciales Igepal® fabricado por Rhone-Poulenc y Triton® fabricado por Union Carbide.

3. Productos de condensación de un mol de un alcohol de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, que tienen de 6 a 24 átomos de carbono con de 3 a 50 moles de óxido de etileno. El resto alcohol puede consistir en mezclas de alcoholes en el intervalo de carbono delineado anteriormente o puede consistir en un alcohol que tiene un número específico de átomos de carbono en este intervalo. Los tensioactivos disponibles comercialmente incluyen los nombres comerciales Neodol® fabricado por Shell Chemical Co. y Alfonic® fabricado por Vista Chemical Co.

4. Productos de condensación de un mol de ácido carboxílico de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, que tiene de 8 a 18 átomos de carbono con de 6 a 50 moles de óxido de etileno. El resto ácido puede consistir en mezclas de ácidos en el intervalo de átomos de carbono definido anteriormente o puede consistir en un ácido que tiene un número específico de átomos de carbono en el intervalo. Ejemplos de compuestos comerciales de esta química están disponibles en el mercado bajo los nombres comerciales Nopalcol® fabricado por Henkel Corporation y Lipopeg® fabricado por Lipo Chemicals, Inc.

Además de ácidos carboxílicos etoxilados, normalmente llamados ésteres de polietilenglicol, pueden usarse otros ésteres de ácido alcanoico formados por reacción con glicerídos, glicerina y alcoholes polihídricos (sacárido o sorbitano/sorbitol). Todos estos restos éster tienen uno o más sitios de hidrógeno reactivo en su molécula que pueden experimentar acilación adicional o adición de óxido de etileno (alcóxido) para controlar la hidrofilicidad de estas sustancias. Debe tenerse cuidado cuando se añaden estos ésteres grasos o carbohidratos acilados a las composiciones que contienen enzimas amilasa y/o lipasa por incompatibilidad potencial.

Ejemplos de tensioactivos de bajo espumado no iónicos incluyen:

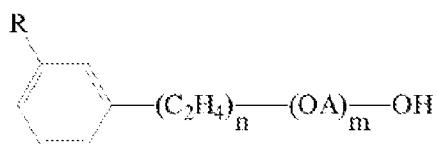
- 15 5. Compuestos de (1) que se modifican, esencialmente se invierten, añadiendo óxido de etileno a etilenglicol para proporcionar un hidrófilo de peso molecular designado; y, después añadiendo óxido de propileno para obtener bloques hidrófobos en el exterior (extremos) de la molécula. La parte hidrófoba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

20 Asimismo, los tensioactivos Tetronic® R se producen por BASF Corporation mediante la adición secuencial de óxido de etileno y óxido de propileno a etilenodiamina. La parte hidrófoba de la molécula pesa de 2.100 a 6.700 con el hidrófilo central que incluye 10% en peso a 80% en peso de la molécula final.

- 25 6. Los compuestos de grupos (1), (2), (3) y (4) que se modifican "tapando" o "bloqueando el extremo" del grupo o grupos hidroxi terminales (de restos multi-funcionales) para reducir el espumado mediante reacción con una molécula hidrófoba pequeña tal como óxido de propileno, óxido de butileno, cloruro de bencilo; y, ácidos grasos, alcoholes o haluros de alquilo de cadena corta que contienen de 1 a 5 átomos de carbono; y mezclas de los mismos. También se incluyen reactivos tales como cloruro de tionilo que convierten los grupos hidroxilo terminales a un grupo cloruro. Dichas modificaciones al grupo hidroxi terminal pueden llevar a compuestos no iónicos de bloque total, hetéricos en bloque, en bloque hetéricos o totalmente hetéricos.

Ejemplos adicionales de compuestos no iónicos de bajo espumado efectivos incluyen:

- 30 7. Los alquilfenoxipolietoxialcanoles de la Patente de EE.UU. núm. 2.903.486 presentada el 8 de septiembre de 1959 de Brown *et al.* y representada por la fórmula



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

- 35 Los condensados de polialquilenglicol de la Patente de EE.UU. núm. 3.048.548 presentada el 7 de agosto de 1962 de Martin *et al.* que tienen cadenas de oxietileno hidrófilo y cadenas de oxipropileno hidrófobo alternas donde el peso de las cadenas hidrófobas terminales, el peso de la unidad hidrófoba del medio y el peso de las unidades hidrófilas de unión representan cada una un tercio del condensato.

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

- 45 Los compuestos de polioxialquieno conjugados descritos en la Patente de EE.UU. núm. 2.677.700, presentada el 4 de mayo de 1954 de Jackson *et al.* que corresponde a la fórmula Y[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>H]x en donde Y es el residuo de compuesto orgánico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y un átomo de hidrógeno reactivo, n tiene un valor promedio de al menos 6,4, como se determina por el número hidroxilo y m tiene un valor tal que la parte de oxietileno constituye 10% a 90% en peso de la molécula.

- 50 Los compuestos de polioxialquieno conjugado descritos en la Patente de EE.UU. núm. 2.674.619 presentada el 6 de abril de 1954 de Lundsted *et al.* que tiene la fórmula Y[(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>H]<sub>x</sub> en donde Y es el residuo de un compuesto orgánico que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene x átomos de hidrógeno reactivo en que x tiene un valor de al menos 2, n tiene un valor tal que el peso molecular de la base hidrófoba de polioxipropileno es al menos 900 y

m tiene un valor tal que el contenido de oxietileno de la molécula es de 10% a 90% en peso. Los compuestos que caen dentro del alcance de la definición para Y incluye, por ejemplo, propilenglicol, glicerina, pentaeritritol, trimetilolpropano, etilendiamina. Las cadenas de oxipropileno opcionalmente aunque ventajosamente, contienen pequeñas cantidades de óxido de etileno y las cadenas de oxietileno también opcionalmente, aunque ventajosamente, contienen pequeñas cantidades de óxido de propileno.

5 Agentes de superficie activa de polioxialquieno conjugados adicionales corresponden a la fórmula: P<sub>n</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>H]<sub>x</sub> en donde P es el residuo de un compuesto orgánico que tiene de 8 a 18 átomos de carbono y que contiene x átomos de hidrógeno reactivo en que x tiene un valor de 1 o 2, n tiene un valor tal que el peso molecular de la parte de polioxietileno es al menos 44 y m tiene un valor tal que el contenido de oxipropileno es de 10% a 90% en peso. En cualquier caso las cadenas de oxipropileno pueden contener opcionalmente, aunque de forma ventajosa, pequeñas cantidades de óxido de etileno y las cadenas de oxietileno pueden contener además opcionalmente, aunque ventajosamente, pequeñas cantidades de óxido de propileno.

10 8. Los tensioactivos de amida de polihidroxiácido graso incluyen los que tienen la fórmula estructura R<sup>2</sup>CONR<sup>1</sup>Z en que: R<sup>1</sup> es H, hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, etoxi, grupo propoxi o una mezcla de los mismos; R<sup>2</sup> es un hidrocarbilo C<sub>5</sub>-C<sub>31</sub>, que puede ser de cadena lineal; y Z es un polihidroxihidrocarbilo que tiene una cadena hidrocarbilo lineal con al menos 3 hidroxilos directamente conectados a la cadena, o un derivado alcoxilado (preferiblemente etoxilado o propoxilado) de los mismos. Z puede derivarse de un azúcar reductor en una reacción de aminación reductora; tal como un resto glicitilo.

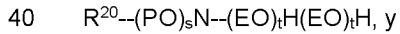
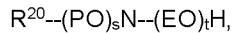
15 9. Pueden usarse los productos de condensación alquiletoxitato de alcoholes alifáticos con de 0 a 25 moles de óxido de etileno. La cadena alquilo del alcohol alifático puede ser o bien lineal o ramificada, de forma primaria o secundaria, y generalmente contiene de 6 a 22 átomos de carbono.

20 10. Pueden usarse alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados y alcoholes grasos etoxilados y propoxilados mixtos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, particularmente los que son solubles en agua. Los alcoholes grasos etoxilados incluyen los alcoholes grasos etoxilados C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> con un grado de etoxilación de 3 a 50.

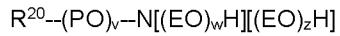
25 11. Tensioactivos de alquilpolisacáridos no iónicos adecuados incluyen los descritos en la Patente de EE.UU. núm. 4.565.647. Estos tensioactivos incluyen un grupo hidrófobo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono y un polisacárido, por ejemplo, un poliglucósido, un grupo hidrófilo que contiene de 1,3 a 10 unidades de sacárido. Cualquier sacárido reductor que contenga 5 o 6 átomos de carbono puede usarse, por ejemplo, restos glucosa, galactosa y galactosilo pueden sustituirse por los restos glucosilo. (Opcionalmente el grupo hidrófobo está unido a las posiciones 30 2-, 3-, 4-. dando así una glucosa o galactosa como opuesto a un glucósido o galactósido). Los enlaces intersacáridos pueden estar, por ejemplo, entre la posición de las unidades sacárido adicionales y las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 6- en las unidades sacárido anteriores.

35 12. Los tensioactivos de amida de ácido graso incluyen los que tienen la fórmula: R<sup>6</sup>CON(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub> en que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo que contiene de 7 a 21 átomos de carbono y cada R<sup>7</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>H, donde x está en el intervalo de 1 a 3.

40 13. Una clase útil de tensioactivos no iónicos incluye la clase definida como aminas alcoxiladas o, lo más particularmente, tensioactivos alcoxilados/aminados/alcoxilados de alcohol. Estos tensioactivos no iónicos pueden estar al menos en parte representados por las fórmulas generales:



En que R<sup>20</sup> es un alquilo, alquenilo u otro grupo alifático, o un grupo alquilo-arilo de 8 a 20, preferiblemente 12 a 14 átomos de carbono, EO es oxietileno, PO es oxipropileno, s es 1 a 20, preferiblemente 2-5, t es 1-10, preferiblemente 2-5 y u es 1-10, preferiblemente 2-5. Otras variaciones en el alcance de estos compuestos pueden representarse por la fórmula alternativa:



En que R<sup>20</sup> es como se define anteriormente, v es 1 a 20 (por ejemplo, 1, 2, 3 o 4 (preferiblemente 2)), y w y z son independientemente 1-10, preferiblemente 2-5.

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

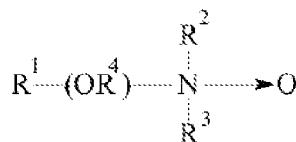
50 El tratado Nonionic Surfactants, editado por Schick, M.J., vol. 1 de la Surfactant Science Series, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1983, es una excelente referencia en la amplia variedad de compuestos no iónicos empleados generalmente en la práctica de la presente invención. Un listado típico de clases no iónicas, y especies de estos

tensioactivos, se da en la Patente de EE.UU. núm. 3.929. Ejemplos adicionales se dan en "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II de Schwartz, Perry y Berch).

#### Tensioactivos no iónicos semi-polares

El tipo semi-polar de agentes de superficie activa no iónicos es otra clase de tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos semi-polares incluyen los óxidos de amina, óxidos de fosfina, sulfóxidos y sus derivados alcoxilados.

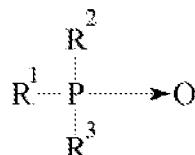
14. Los óxidos de amina son óxidos de amina terciaria que corresponden a la fórmula general:



En donde la flecha es una representación convencional de un enlace semi-polar; y  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  pueden ser alifáticos, aromáticos, heterocíclicos, alicíclicos o combinaciones de los mismos. Generalmente, para óxidos de amina de interés detergente,  $\text{R}^1$  es un radical alquilo de 8 a 24 átomos de carbono;  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son alquilo o hidroxialquilo de 1-3 átomos de carbono o una mezcla de los mismos;  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  pueden estar unidos el uno al otro, por ejemplo, a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno, para formar una estructura anular;  $\text{R}^4$  es un grupo alcalino o un hidroxialquileno que contiene 2 a 3 átomos de carbono; y  $n$  oscila de 0 a 20.

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

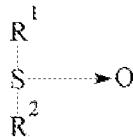
20. Los tensioactivos no iónicos semi-polares útiles también incluyen los óxidos de fosfina solubles en agua que tienen la siguiente estructura:



25. En donde la flecha es una representación convencional de un enlace semi-polar; y  $\text{R}^1$  es un resto alquilo, alquenilo o hidroxialquilo que oscila de 10 a 24 átomos de carbono de longitud de cadena; y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son cada uno restos alquilo seleccionados de forma separada de grupos alquilo o hidroxialquilo que contienen 1 a 3 átomos de carbono.

Ejemplos de óxidos de fosfina útiles incluyen óxido de dimetildecifosfina, óxido de dimetiltetradecifosfina, óxido de metiletiltetradecifosfina, óxido de dimetilhexadecifosfina, óxido de dietil-2-hidroxioctildecifosfina, óxido de bis(2-hidroxietil)dodecifosfina y óxido de bis(hidroximetil)tetradecifosfina.

30. Los tensioactivos no iónicos semi-polares también incluyen los compuestos sulfóxido solubles en agua que tienen la estructura:



35. En donde la flecha es una representación convencional de un enlace semi-polar; y  $\text{R}^1$  es un resto alquilo o hidroxialquilo de 8 a 28 átomos de carbono, de 0 a 5 uniones éter y de 0 a 2 sustituyentes hidroxilo; y  $\text{R}^2$  es un resto alquilo que consiste en grupos alquilo e hidroxialquilo que tienen 1 a 3 átomos de carbono.

Ejemplos útiles de estos sulfóxidos incluyen dodecilmetilsulfóxido; 3-hidroxitridecilmetsulfóxido; 3-metoxitridecilmetsulfóxido; y 3-hidroxi-4-dodecoxibutilmetsulfóxido.

### Tensioactivos aniónicos

- Los tensioactivos aniónicos están categorizados como aniónicos porque la carga en el hidrófobo es negativa o porque la sección hidrófoba de la molécula no lleva carga a menos que el pH se eleve a neutralidad o superior (por ejemplo, ácidos carboxílicos). Carboxilato, sulfonato, sulfato y fosfato son los grupos solubilizantes polares (hidrófilos) encontrados en tensioactivos aniónicos. De los cationes (contraiones) asociados con estos grupos polares, el sodio, litio y potasio dan solubilidad en agua; los iones amonio y amonio sustituido proporcionan solubilidad tanto en agua como en aceite; y el calcio, bario y magnesio promueven la solubilidad en aceite.
- Los aniónicos son excelentes tensioactivos detersivos y por lo tanto se favorecen las adiciones a composiciones detergentes resistentes. Generalmente, sin embargo, los aniónicos tienen altos perfiles de espuma que limitan su uso solo o a altos niveles de concentración en sistemas de limpieza que necesitan estricto control de espuma. Los compuestos de superficie activa aniónicos son útiles para dar propiedades químicas o físicas especiales distintas de detergencia en la composición. Los aniónicos pueden emplearse como agentes gelificantes o como parte de un sistema gelificante o espesante. Los aniónicos son excelentes solubilizantes y pueden usarse para efecto hidrotrópico y control del punto de turbidez.
- La mayoría de tensioactivos aniónicos comerciales de gran volumen pueden subdividirse en cinco clases químicas principales y sub-grupos adicionales conocidos por los expertos en la técnica y se describen en "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, vol. 104 (2) 71-86 (1989). La primera clase incluye acilaminoácidos (y sales), tales como acilglutamatos, péptidos de acilo, sarcosinatos (por ejemplo, N-acilsarcosinatos), tauratos (por ejemplo N-aciltauratos y amidas de ácido graso de taururo de metilo). La segunda clase incluye ácidos carboxílicos (y sales), tales como ácidos alcanoicos (y alcanoatos), ácidos éster S carboxílicos (por ejemplo, succinatos de alquilo), ácidos éter-carboxílicos. La tercera clase incluye ésteres de ácido fosfórico y sus sales. La cuarta clase incluye ácidos sulfónicos (y sales), tales como isetionatos (por ejemplo, isetionatos de acilo), sulfonatos de alquilálico, sulfonatos de alquilo, sulfosuccinatos (por ejemplo, monoésteres y diésteres de sulfosuccinato), y similares. La quinta clase incluye ésteres de ácido sulfúrico (y sales), tales como sulfatos de alquiléter, sulfatos de alquilo.
- Tensioactivos de sulfato aniónico adecuados incluyen los sulfatos de alquilo primarios y secundarios lineales y ramificados, etoxisulfatos de alquilo, sulfatos de oleoglicerol graso, sulfatos de éter y óxido de alquilfenoletileno, sulfatos de acil C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub>-N-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y -N-(hidroxialquil C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) glucamina, y sulfatos de alquilpolisacáridos tales como los sulfatos de alquilpoliglucósido (los compuestos no sulfatados no iónicos que se describen en esta memoria).
- Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos solubles en agua, sintéticos adecuados incluyen las sales de amonio y amonio sustituido (tales como mono-, di- y trietanolamina) y metal alcalino (tal como sodio, litio y potasio) de los sulfonatos aromáticos mononucleares de alquilo tales como los sulfonatos de alquilbenceno que contienen de 5 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo en una cadena lineal o ramificada, por ejemplo, las sales de sulfonatos de alquilbenceno o de sulfonatos de alquitolueno, xileno, cumeno y fenol; sulfonato de alquilnaftaleno, sulfonato de diamilnaftaleno y sulfonato de dinonilnaftaleno y derivados alcoxilados.
- Los tensioactivos de carboxilato aniónicos adecuados incluyen los alquiletoxi-carboxilatos, los tensioactivos de alquilpolietoxi-policarboxilato y los jabones (por ejemplo, alquilcarboxilos). Los tensioactivos de jabón secundarios (por ejemplo, tensioactivos de alquilcarboxilo) incluyen los que contienen una unidad carboxilo conectada a un carbono secundario. El carbono secundario puede estar en una estructura anular, por ejemplo, como en ácido p-octilbenzoico, o como en carboxilatos de ciclohexilo sustituidos con alquilo. Los tensioactivos de jabón secundarios no contienen típicamente uniones éter, ni uniones éster y ni grupos hidroxilo. Además, típicamente carecen de átomos de nitrógeno en el grupo de cabeza (parte anfíflica). Los tensioactivos de jabón secundario adecuados contienen típicamente 11-13 átomos de carbono totales, aunque pueden estar presentes más átomos de carbono (por ejemplo, hasta 16).
- Otros detergentes aniónicos incluyen sulfonatos de olefina, tales como sulfonatos de alqueno de cadena larga, sulfonatos de hidroxialcano de cadena larga o mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcano-sulfonatos. También se incluyen los sulfatos de alquilo, polí(étilenoxi)éter-sulfatos de alquilo y polí(étilenoxi)sulfatos aromáticos tales como los sulfatos o productos de condensación de óxido de etileno y nonilfenol (que tienen normalmente 1 a 6 grupos oxietileno por molécula). Los ácidos de resina y ácidos de resina hidrogenados también son adecuados, tales como colofonia, colofonia hidrogenada, y ácidos de resina y ácidos de resina hidrogenados presentes en o derivados de aceite de sebo.
- Las sales particulares se seleccionarán de forma adecuada dependiendo de la formulación particular y las necesidades en ellas.
- Ejemplos adicionales de tensioactivos aniónicos adecuados se dan en "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II de Schwartz, Perry y Berch). Una variedad de dichos tensioactivos se describe también generalmente en la Patente de EE.UU. 3.929.678.
- Tensioactivos catiónicos
- Los tensioactivos catiónicos se clasifican como catiónicos si la carga en la parte hidrófoba de la molécula es positiva. Los tensioactivos en que el hidrófobo no lleva carga a menos que el pH se disminuya cerca de la neutralidad o menor,

pero que también son catiónicos (por ejemplo, alquilaminas), también se incluyen en este grupo. En teoría, los tensioactivos catiónicos pueden sintetizarse a partir de cualquier combinación de elementos que contengan una estructura "onio"  $R_nX+Y^-$  y podrían incluir compuestos distintos del nitrógeno (amonio) tal como fósforo (fosfonio) y azufre (sulfonio). En la práctica, el campo tensioactivo catiónico está dominado por compuestos que contienen nitrógeno, probablemente porque las rutas sintéticas a catiónicos de nitrógeno son sencillas y directas y dan altos rendimientos de producto, que pueden hacerlos menos caros.

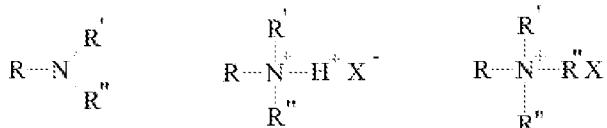
Los tensioactivos catiónicos incluyen preferiblemente compuestos que contienen al menos un grupo hidrófobo de cadena larga de carbono y al menos un nitrógeno cargado de forma positiva. El grupo de cadena larga de carbono puede unirse directamente al átomo de nitrógeno por sustitución simple; o más preferiblemente de forma indirecta mediante un grupo o grupos funcionales en puente en las denominadas alquilaminas y amidoaminas interrumpidas.

Dichos grupos funcionales pueden hacer a la molécula más hidrófila y/o más dispersable en agua, solubilizada en agua más fácilmente mediante mezclas de co-tensioactivos, y/o soluble en agua. Para la solubilidad en agua aumentada, pueden introducirse grupos amino primarios, secundarios y terciarios adicionales o el nitrógeno amino puede cuaternizarse con grupos alquilo de bajo peso molecular.

Además, el nitrógeno puede ser una parte de resto de cadena ramificada o lineal de grados variables de insaturación o de un anillo heterocíclico saturado o insaturado. Además, los tensioactivos catiónicos pueden contener uniones complejas que tienen más de un átomo de nitrógeno catiónico.

Los compuestos tensioactivos clasificados como óxidos de amina, anfóteros y zwitteriones son en sí mismos típicamente catiónicos en disoluciones de pH casi neutras o ácidas y pueden solapar clasificaciones tensioactivas. Los tensioactivos catiónicos polioxietilados generalmente se comportan como tensioactivos no iónicos en disolución alcalina y como tensioactivos catiónicos en disolución ácida.

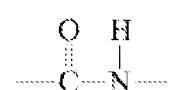
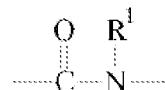
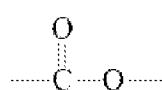
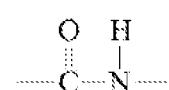
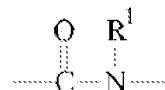
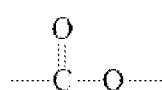
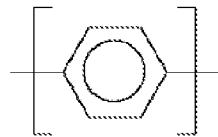
Las aminas catiónicas más sencillas, sales de amina y compuestos de amonio cuaternario pueden dibujarse de forma esquemática así:



En que, R representa una cadena alquilo larga, R', R'' y R''' pueden ser o bien cadenas alquilo largas o grupos alquilo o arilo más pequeños o hidrógeno y X representa un anión. Las sales de amina y compuestos de amonio cuaternario se prefieren para el uso práctico en esta invención debido a su alto grado de solubilidad en agua.

La mayoría de los tensioactivos catiónicos comerciales de gran volumen pueden subdividirse en cuatro clases principales y sub-grupos adicionales conocidos por los expertos en la técnica y descritos en "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, Vol. 104 (2) 86-96 (1989). La primera clase incluye alquilaminas y sus sales. La segunda clase incluye alquilimidazolininas. La tercera clase incluye aminas etoxiladas. La cuarta clase incluye sales cuaternarias, tales como sales de alquilbencildimetilamonio, sales de alquilbenceno, sales de amonio heterocíclico, sales de tetraalquilamonio. Los tensioactivos catiónicos se conocen por tener una variedad de propiedades que pueden ser beneficiosas en las actuales composiciones. Estas propiedades deseables pueden incluir detergencia en composiciones de o por debajo del pH neutro, eficacia antimicrobiana, espesamiento y gelificación en la cooperación con otros agentes.

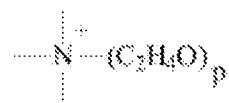
Los tensioactivos catiónicos útiles incluyen los que tienen la fórmula  $R_1^mR_2^2Y_LZ$  en donde cada  $R^1$  es un grupo orgánico que contiene un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado opcionalmente sustituido con hasta tres grupos fenilo o hidroxi y opcionalmente interrumpido por hasta cuatro de las siguientes estructuras:



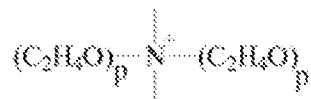
O un isómero o mezcla de estas estructuras, y que contiene de 8 a 22 átomos de carbono. Los grupos R<sup>1</sup> pueden contener adicionalmente hasta 12 grupos etoxi. m es un número de 1 a 3. Preferiblemente, no más de un grupo R<sup>1</sup> en una molécula tiene 16 o más átomos de carbono cuando m es 2, o más de 12 átomos de carbono cuando m es 3.

- 5 Cada R<sup>2</sup> es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo bencilo con no más de un R<sup>2</sup> en una molécula que es bencilo, y x es un número de 0 a 11, preferiblemente de 0 a 6. El resto de cualquier posición de átomo de carbono en el grupo Y se llenan con hidrógenos.

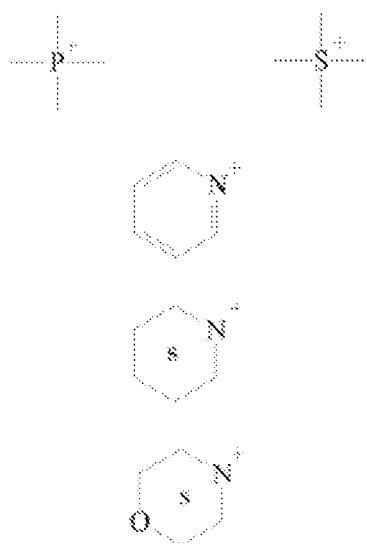
Y puede ser un grupo que incluye, aunque no limitado a:



10 p= 1 a 12



P= 1 a 12



O una mezcla de los mismos. Preferiblemente, L es 1 o 2, estando los grupos Y separados por un resto seleccionado de análogos de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> (preferiblemente alqueno o alquenileno) que tienen de 1 a 22 átomos de carbono y dos enlaces sencillos de carbono libres cuando L es 2. Z es un anión soluble en agua, tal como sulfato, metilsulfato, hidróxido o anión nitrato, prefiriéndose particularmente los aniones sulfato o metilsulfato, en un número para dar la neutralidad eléctrica del componente catiónico.

5

#### Tensioactivos anfóteros

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

10

Los tensioactivos anfóteros pueden describirse ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas, en las que el radical alifático puede ser de cadena lineal o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo solubilizante en agua aniónico, por ejemplo, carboxi, sulfo, sulfato, fosfato o fosfono. Los tensioactivos anfóteros se subdividen en dos clases principales conocidas por los expertos en la técnica y descritas en "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, Vol. 104 (2) 69-71 (1989). La primera clase incluye derivados de acil/dialquil etilendiamina (por ejemplo, derivados de 2-alquil-hidroxietilimidazolina) y sus sales. La segunda clase incluye N-alquilaminoácidos y sus sales. Algunos tensioactivos anfóteros pueden concebirse como que ajustan en ambas clases.

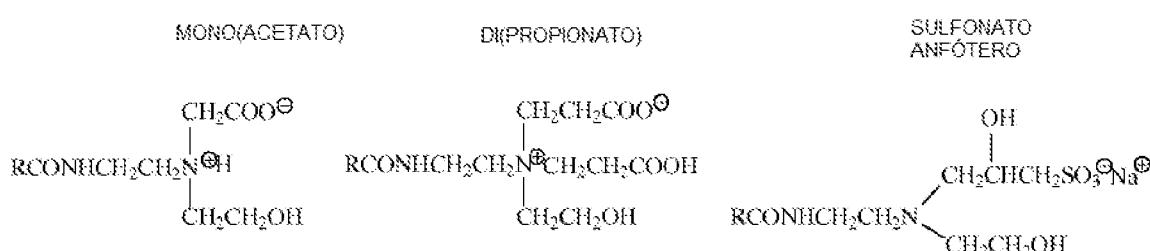
15

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

20

25

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



pH neutro - Zwitterión

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

5 Los compuestos carboximetilados (glicinatos) descritos en esta memoria anteriormente se denominan frecuentemente betaínas. Las betaínas son una clase especial de anfóteros tratados en esta memoria a continuación en la sección titulada, Tensioactivos zwitteriones.

10 Los N-alquilaminoácidos de cadena larga se preparan fácilmente haciendo reaccionar RNH<sub>2</sub>, en que R= alquilo de cadena lineal o ramificada C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, aminas grasas con ácidos carboxílicos halogenados. La alquilación de los grupos amino primarios de un aminoácido lleva a aminas secundarias y terciarias. Los sustituyentes alquilo pueden tener grupos amino adicionales que proporcionan más de un centro de nitrógeno reactivo. Los N-alquilaminoácidos más comerciales son derivados de alquilo de beta-anilina o beta-N(2-carboxietil)alanina. Ejemplos de anfolitos de N-15 alquilaminoácido comerciales incluyen beta-aminodipropionatos de alquilo, RN(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOM)<sub>2</sub> y RNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOM. En estos, R es preferiblemente un grupo hidrófobo acíclico que contiene de 8 a 18 átomos de carbono, y M es un catión para neutralizar la carga del anión.

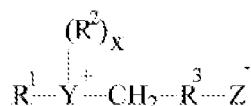
20 Los tensioactivos anfóteros preferidos incluyen los derivados de productos de coco tales como aceite de coco o ácido graso de coco. El más preferido de estos tensioactivos derivados de coco incluye como parte de su estructura un resto etilendiamina, un resto alanolamida, un resto aminoácido, preferiblemente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

25 Un listado típico de clases anfóteras, y especies de estos tensioactivos, se da en la Patente de EE.UU. núm. 3.929.678.

#### Tensioactivos zwitteriónicos

30 Los tensioactivos zwitteriónicos pueden pensarse como un subconjunto de los tensioactivos anfóteros. Los tensioactivos zwitteriónicos pueden describirse ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas secundarias y terciarias heterocíclicas o derivados de compuestos de amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o sulfonio terciario. Típicamente, un tensioactivo zwitteriónico incluye un amonio cuaternario cargado positivo o, en algunos casos, un ión sulfonio o fosfonio, un grupo carboxilo cargado negativo, y un grupo alquilo. Los zwitteriónicos contienen generalmente grupos catiónicos y aniónicos que ionizan a un grado casi igual en la región isoeléctrica de la molécula y que pueden desarrollar una fuerte atracción "de sal interna" entre centros de carga positiva-negativa. Ejemplos de dichos tensioactivos sintéticos zwitteriónicos incluyen derivados de compuestos amonio cuaternario, fosfonio y sulfonio alifáticos, en que los radicales alifáticos pueden ser de cadena lineal o ramificada, y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo solubilizante en agua aniónico, por ejemplo, carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. Los tensioactivos de betaína y sultaína son tensioactivos zwitteriónicos ilustrativos para usar en esta memoria.

35 40 Una fórmula general para estos compuestos es:

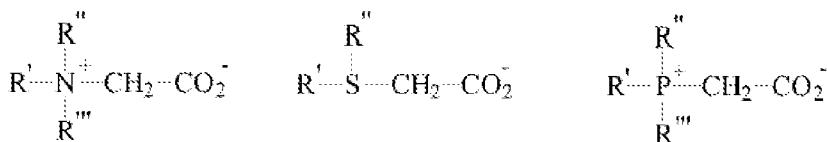


45 En donde R<sup>1</sup> contiene un radical alquilo, alquenilo o hidroxialquilo de 8 a 18 átomos de carbono que tiene de 0 a 10 restos de óxido de etileno y de 0 a 1 resto glicerilo; Y se selecciona del grupo que consiste en átomos de nitrógeno, fósforo y azufre; R<sup>2</sup> es un grupo alquilo o monohidroxialquilo que contiene 1 a 3 átomos de carbono; x es 1 cuando Y es un átomo de azufre y 2 cuando Y es un átomo de nitrógeno o fósforo, R<sup>3</sup> es un alquenilo o hidroxialquenilo o hidroxialquieno de 1 a 4 átomos de carbono y Z es un radical seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato.

50 Ejemplos de tensioactivos zwitteriónicos que tienen las estructuras enumeradas anteriormente incluyen: 4-[N,N-di(2-hidroxietil)-N-octadecilamonio]-butano-1-carboxilato; 5-[S-3-hidroxipropil-S-hexadecilsulfonio]-3-hidroxipentano-1-sulfato; 3-[P,P-dietil-P-3,6,9-trioxatetracosanofosfonio]-2-hidroxipropano-1-fosfato; 3-[N,N-dipropil-N-3-dodecoxi-2-hidroxipropil-amonio]-propano-1-fosfonato; 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-propano-1-sulfonato; 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-hidroxi-propano-1-sulfonato; 4-[N,N-di(2-hidroxietil)-N(2-hidroxidodecil)amonio]-butano-1-carboxilato; 3-[S-etil-S-(3-dodecoxi-2-hidroxipropil)sulfonio]-propano-1-fosfato; 3-[P,P-dimetil-P-dodecilfosfonio]-

propano-1-fosfonato; y  $S[N,N\text{-di}(3\text{-hidroxipropil})\text{-N-hexadecilamonio}]$ -2-hidroxi-pentano-1-sulfato. Los grupos alquilo contenidos en dichos tensioactivos detergentes pueden ser lineales o ramificados o saturados o insaturados.

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



5 Estas betaínas tensioactivas típicamente no exhiben fuertes caracteres catiónicos o aniónicos a extremos de pH ni muestran solubilidad en agua reducida en su rango isoelectrónico. A diferencia de las sales de amonio cuaternario "externas", las betaínas son compatibles con los aniónicos. Ejemplos de betaínas adecuadas incluyen coco-acilamidopropildimetilbetaína; hexadecildimetilbetaína; acil  $C_{12-14}$  amidopropilbetaína; acil  $C_{8-14}$  amidohexildietilbetaína; 4-acil  $C_{14-16}$  metilamidodietilamonio-1-carboxibutano; acil  $C_{16-18}$  amidodimetilbetaína; acil  $C_{12-16}$  amidopentanodietilbetaína; y acil  $C_{12-16}$  metilamidodimetilbetaína.

10 Las sultaínas incluyen los compuestos que tienen la fórmula  $(R(R')_2N^+R^2SO_3^-$ , en que R es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{18}$ , cada  $R'$  es típicamente independientemente alquilo  $C_1-C_3$ , por ejemplo, metilo, y  $R^2$  es un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_6$ , por ejemplo un grupo alqueno o hidroxialqueno  $C_1-C_3$ .

15 Un listado típico de clases zwitteriónicas, y especies de estos tensioactivos, se da en la Patente de EE.UU. núm. 3.929.678.

#### Agente de unión

20 La composición alcalina puede incluir opcionalmente un agente de unión para unir la composición detergente junta para proporcionar una composición detergente sólida. El agente de unión puede formarse mezclando carbonato de metal alcalino, bicarbonato de metal alcalino y agua. El agente de unión puede ser también urea o polietilenglicol.

#### Agente antimicrobiano

25 La composición alcalina puede incluir opcionalmente un agente antimicrobiano. Los agentes antimicrobianos son composiciones químicas que pueden usarse en la composición para evitar la contaminación microbiana y el deterioro de sistemas materiales de productos comerciales, superficies. Generalmente, estos materiales caen en clases específicas que incluyen compuestos fenólicos, compuestos de halógeno, compuestos de amonio cuaternario, derivados metálicos, aminas, alcanolaminas, nitróderivados, analidas, compuestos de organoazufre y azufre-nitrógeno y compuestos diversos. El agente antimicrobiano dado que depende de la composición química y la concentración puede limitar de forma sencilla la proliferación adicional de los números de los microbios o pueden destruir toda o una proporción sustancial de la población microbiana. Los términos "microbios" y "microorganismos" se refieren típicamente en primer lugar a microorganismos bacterianos y hongos. En el uso, los agentes antimicrobianos se forman en el producto final que cuando se diluye y se reparte usando una corriente acuosa forma una composición desinfectante o esterilizante acuosa que puede ponerse en contacto con una variedad de superficies que dan por resultado la prevención del crecimiento o la muerte de una proporción sustancial de la población microbiana.

35 Los agentes antimicrobianos comunes incluyen agentes antimicrobianos fenólicos tales como pentaclorofenol, ortofenilfenol. Los agentes antibacterianos que contienen halógeno incluyen tricloroisocianurato sódico, dicloroisocianurato sódico (anhidro o dihidrato), complejos yodo-poli(vinilpirrolidin-oneno), compuestos de bromo tales como 2-bromo-2-nitripropano-1,3-diol, agentes antimicrobianos cuaternarios tales como cloruro de benzalconio, cloruro de cetilpiridinio, composiciones antimicrobianas que contienen amina y nitrógeno tales como hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina, ditiocarbamatos tales como dimetilditiocarbamato sódico y una variedad de otros materiales conocidos en la técnica por sus propiedades microbianas. Los agentes antimicrobianos pueden encapsularse para mejorar la estabilidad y/o para reducir la reactividad con otros materiales en la composición detergente.

#### Agente blanqueante

45 La composición alcalina puede incluir opcionalmente un agente blanqueante. Los agentes blanqueantes para abrillantar o blanquear un sustrato incluyen compuestos blanqueantes capaces de liberar unas especies halógenas activas, tales como  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $-OCl^-$  y/o  $-OBr^-$ , bajo condiciones típicamente encontradas durante el proceso de limpieza. Los agentes blanqueantes adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que contienen cloro tales como un cloro, un hipoclorito, cloramina. Los compuestos de liberación de halógeno preferidos incluyen los dicloroisocianuratos de metal alcalino, fosfato trisódico clorado, los hipocloritos de metal alcalino, monoclорamina y dicloramina. Las fuentes blanqueantes encapsuladas pueden usarse también para mejorar la estabilidad de la fuente blanqueante en la composición (véase, por ejemplo las Patentes de EE.UU. núms. 4.618.914 y 4.830.773. Un agente blanqueante puede ser también una fuente de peroxígeno u oxígeno activo tal como peróxido de hidrógeno, perboratos, peroxihidrato de

carbonato sódico, peroxihidratos de fosfato, permonosulfato de potasio y perborato sódico mono y tetrahidrato, con o sin activadores tales como diamina de tetraacetiletileno. Una composición de limpieza puede incluir una cantidad menor aunque efectiva de un agente blanqueante, preferiblemente 0,1% en peso a 10% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 6% en peso.

5 Catalizador

Las composiciones alcalinas pueden incluir opcionalmente un catalizador capaz de reaccionar con otro material usado en el lavaplatos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición alcalina puede usarse en un método de lavado de platos donde el método incluye una composición ácida y una composición alcalina, y la composición alcalina incluye un catalizador y la composición ácida incluye algo con que reacciona el catalizador, tal como una fuente de oxígeno, de manera que cuando la composición alcalina y la composición ácida interactúan dentro del lavaplatos, reaccionen. Una reacción podría ser la producción de gas oxígeno in situ en y sobre la suciedad localizada en un artículo a limpiar dentro del lavaplatos. Lo contrario podría ser también cierto, donde la composición ácida incluye un catalizador y la composición alcalina incluye algo con que el catalizador reacciona tal como un agente blanqueante o una fuente de oxígeno.

10 15 Los catalizadores ilustrativos incluyen aunque no están limitados a complejos de metal de transición, halógenos, etanolaminas, carbonatos y bicarbonatos, sales de yoduro, sales de hipoclorito, enzimas catalasa, bisulfitos, tiosulfato y luz UV. Los complejos de metal de transición ilustrativos pueden ser composiciones que incluyen un metal de transición tales como estaño, plomo, manganeso, molibdeno, cromo, cobre, hierro, cobalto y mezclas de los mismos. Los halógenos ilustrativos incluyen flúor, cloro, bromo y yodo.

20 20 Agentes desespumantes/inhibidor de espuma

La composición alcalina puede incluir opcionalmente un agente desespumante o un inhibidor de espuma. Un agente desespumante o inhibidor de espuma puede incluirse para reducir la estabilidad de cualquier espuma que se forme. Ejemplos de inhibidores de espuma incluyen compuestos de silicio tales como sílice disperso en polidimetilsiloxano, amidas grasas, ceras hidrocarbonadas, ácidos grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos, jabones de ácido graso, etoxilatos, aceites minerales, ésteres de polietilenglicol, copolímeros en bloque de polioxietileno-polioxipropileno, ésteres de fosfato de alquilo tales como fosfato de monoestearilo. Una discusión de inhibidores de espuma puede encontrarse, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. núms. 3.048.548, 3.334.147 y 3.442.242.

25 Agentes anti-redepositión

30 La composición alcalina puede incluir opcionalmente un agente de anti-redepositión capaz de facilitar la suspensión sostenida de suciedad en una disolución de limpieza y evitar que la suciedad eliminada se redeposite en el sustrato a limpiar. Ejemplos de agentes anti-redepositión adecuados incluyen amidas de ácidos grasos, ésteres de fosfato complejos, copolímeros de anhídrido estirenomaleico, y derivados celulosicos tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa.

35 Tinte u odorante

40 45 Diversos tintes, odorantes que incluyen perfumes, y otros agentes que mejoran la estética pueden incluirse opcionalmente en la composición alcalina. Los tintes pueden incluirse para alterar la apariencia de la composición, como por ejemplo, Direct Blue 86 (Miles), Fastusol Blue (Mobay Chemical Corp.), Acid Orange 7 (American Cyanamid), Basic Violet 10 (Sandoz), Acid Yellow 23 (GAF), Acid Yellow 17 (Sigma Chemical), Sap Green (Keyston Analine and Chemical), Metanil Yellow (Keystone Analine and Chemical), Acid Blue 9 (Hilton Davis), Sandolan Blue/Acid Blue 182 (Sandoz), Hisol Fast Red (Capitol Color and Chemical), Fluoresceína (Capitol Color and Chemical), Acid Green 25 (Ciba-Geigy).

Las fragancias o perfumes que pueden incluirse incluyen, por ejemplo, terpenoides tales como citronelol, aldehídos tales como amil-cinnamaldehído, un jazmín tal como C18-jazmín o jasmal, vainillina.

50 Hidrótropo

45 La composición alcalina puede incluir opcionalmente un hidrótropo, agente de acoplamiento o solubilizante que ayuda en la estabilidad de la composición, y formulación acuosa. Hablando funcionalmente, los acopladores adecuados que pueden emplearse no son tóxicos y retienen los ingredientes activos en disolución acuosa a lo largo del intervalo de temperatura y concentración al que está expuesto un concentrado o cualquier disolución de uso.

55 Cualquier acoplador hidrótropo puede usarse con tal que no reaccione con los demás componentes de la composición o afecte de forma negativa las propiedades de rendimiento de la composición. Las clases representativas de agentes de acoplamiento hidrótropicos o solubilizantes que pueden emplearse incluyen tensioactivos aniónicos tales como sulfatos de alquilo y sulfonatos de alcano, sulfonatos de alquilbenceno lineal o naftaleno, sulfonatos de alcano secundarios, sulfatos o sulfonatos de alquiléter, fosfatos o fosfonatos de alquilo, ésteres de ácido dialquil-sulfosuccínico, ésteres de azúcar (por ejemplo ésteres de sorbitano), óxidos de amina (mono-, di- o tri-alquil) y alquil C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> glucósidos. Los agentes de acoplamiento preferidos incluyen n-octanosulfonato, disponible como NAS 8D de

Ecolab Inc., óxido de n-octildimetilamina, y los sulfonatos aromáticos habitualmente disponibles tales como los sulfonatos de alquilbenceno (por ejemplo, sulfonatos de xileno) o sulfonatos de naftaleno, ésteres de aril o alcarilfosfato o sus análogos alcoxilados que tienen 1 a 40 unidades de óxido de etileno, propileno o butileno o mezclas de los mismos. Otros hidrótropos preferidos incluyen tensioactivos no iónicos de alcoxilatos de alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> (alcoxilato significa etoxilatos, propoxilatos, butoxilatos y mezclas de co-*o*-terpolímeros de los mismos) (preferiblemente alcoxilatos de alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>) que tienen 1 a 15 grupos de óxido de alquileno (preferiblemente 4 a 10 grupos óxido de alquileno); alcoxilatos de alquil C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> fenol (preferiblemente alcoxilatos de alquil C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> fenol) que tienen 1 a 15 grupos óxido de alquileno (preferiblemente 4 a 10 grupos de óxido de alquileno); alquil C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> poliglicósidos (preferiblemente alquil C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> poliglicósidos) que tienen 1 a 15 grupos glicósido (preferiblemente 4 a 10 grupos glicósido; etoxilatos, propoxilatos o glicéridos de éster de ácido graso C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>; y mono o dialcanol C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> amidas).

#### Vehículo

La composición alcalina puede incluir opcionalmente un vehículo o disolvente. El vehículo puede ser agua u otro disolvente tal como alcohol o poliol. Los alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular ejemplificados por metanol, etanol, propanol e isopropanol son adecuados. Los alcoholes monohídricos se prefieren para un tensioactivo solubilizante, aunque pueden usarse también polioles tales como los que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxi (por ejemplo, propilenglicol, etilenglicol, glicerina y 1,2-propanodiol).

#### Agentes de solidificación

La composición puede incluir opcionalmente un agente de solidificación. Los agentes de solidificación ilustrativos incluyen hidróxidos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, carbonato sódico anhídrico, sulfato sódico anhídrico, acetato sódico anhídrico, polietilenglicol, urea y otros compuestos cerosos o hidratables conocidos.

#### Espesante

La composición alcalina puede incluir opcionalmente un espesante de manera que la composición sea un líquido viscoso, gel o semisólido. El espesante puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica.

Los espesantes pueden dividirse en espesantes orgánicos e inorgánicos. De los espesantes orgánicos hay (1) espesantes celulósicos y sus derivados, (2) gomas naturales, (3) acrilatos, (4) almidones, (5) estearatos y (6) alcoholes de ácido graso. De los espesantes inorgánicos hay (7) arcillas y (8) sales. Algunos ejemplos no limitantes de espesantes celulósicos incluyen carboximetilhidroxietilcelulosa, celulosa, hidroxibutilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetylcelulosa, metilcelulosa, celulosa microcristalina, sulfato de celulosa sódica. Algunos ejemplos no limitantes de gomas naturales incluyen goma arábiga, carragenano de calcio, guar, gelatina, goma guar, hidroxipropilguar, goma de karaya, kelp, goma de algarroba, pectina, carragenano sódico, goma de tragacanto, goma de xantano. Algunos ejemplos no limitantes de acrilatos incluyen poliacrilato de aluminio y potasio, copolímero de acrilato sódico/alcohol de vinilo, polimetacrilato sódico. Algunos ejemplos no limitantes de almidones incluyen harina de avena, almidón de patata, harina de trigo, almidón de trigo. Algunos ejemplos no limitantes de estearatos incluyen copolímero de metoxi PEG-22/dodeciglicol, PEG-2M, PEG-5M. Algunos ejemplos no limitantes de alcoholes de ácido graso incluyen alcohol caprílico, alcohol de cetearilo, alcoholes de laurilo, alcohol de oleilo, alcohol de semillas de palma. Algunos ejemplos no limitantes de arcillas incluyen bentonita, silicato de aluminio y magnesio, trisilicato de magnesio, bentonita de estearalconio, silicato de trometamina de magnesio y aluminio. Algunos ejemplos no limitantes de sales incluyen cloruro de calcio, cloruro sódico, sulfato sódico, cloruro de amonio.

Algunos ejemplos no limitantes de espesantes que espesan las partes no acuosas incluyen ceras tales como cera de candelilla, cera de carnauba, cera de abeja, aceites, aceites vegetales y aceites animales.

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

#### Composiciones ácidas

Los métodos descritos incluyen una etapa ácida en donde una composición ácida concentrada se pone directamente en contacto con un plato durante la etapa ácida del proceso de limpieza. La composición está concentrada o puede estar diluida cuando contacta con el artículo a limpiar. Al menos una composición ácida se concentra. La composición ácida incluye uno o más ácidos. Pueden usarse ácidos tanto orgánicos como inorgánicos.

Los ácidos orgánicos ilustrativos incluyen ácido hidroxiacético (glicólico), ácido cítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido glucónico, ácido itacónico, ácido tricloroacético, hidrocloruro de urea y ácido benzoico, entre otros. Los ácidos dicarboxílicos orgánicos ilustrativos incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico y ácido tereftálico

entre otros. Cualquier combinación de estos ácidos orgánicos puede usarse también entremezclados o con otros ácidos orgánicos. Ácidos inorgánicos útiles incluyen ácido fosfórico, ácido sulfúrico, sulfato de urea, ácido sulfámico, ácido metanosulfónico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico y ácido nítrico entre otros. Estos ácidos pueden usarse también en combinación con otros ácidos inorgánicos o con esos ácidos orgánicos mencionados anteriormente.

5 Un generador ácido puede usarse también en la composición para formar un ácido adecuado. Por ejemplo, los generadores adecuados incluyen fosfato de calcio, fluoruro de potasio, fluoruro sódico, fluoruro de litio, fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, silicofluoruro sódico. En una realización, el ácido es preferiblemente fosfórico.

10 En otra realización, el ácido es preferiblemente una mezcla de ácido cítrico y sulfato ácido de urea. Una mezcla de ácido cítrico y sulfato ácido de urea es especialmente beneficiosa cuando se usa agua dura porque no crea precipitados.

Las concentraciones ilustrativas de ácido en una composición concentrada se describen en la Tabla 1 superior. La composición ácida concentrada preferiblemente tiene un pH de 0 a 7, de 1 a 5, o de 1 a 3.

15 En el caso de que se emplee una composición ácida diluida, las concentraciones ilustrativas de ácido en la composición ácida diluida incluyen de 0,01% en peso a 1% en peso, de 0,05% en peso a 0,5% en peso, o de 0,1% en peso a 0,4% en peso. La composición ácida diluida preferiblemente tiene un pH de 0 a 7, de 1 a 5 o de 1,5 a 3.

20 La composición ácida puede incluir ingredientes adicionales. Por ejemplo, la composición ácida puede incluir un agente anticorrosión, un espesante, un agente acondicionador de agua, un tensioactivo, una enzima, un inhibidor de espuma/agentes desespumantes, un agente anti-marcas, un agente blanqueante, un catalizador, un espesante, un tinte u odorante, un agente antimicrobiano, un hidrótropono, un agente de unión, un vehículo y mezclas de los mismos. El agente acondicionador de agua, enzima, sistema de estabilización de enzima, tensioactivo, agente blanqueante, tinte u odorante, agente antimicrobiano, agente de solidificación, hidrótropono, agente de anti-redepositión, agente de unión, espesante y vehículo puede seleccionarse de cualquiera de las composiciones descritas anteriormente en esta memoria.

## 25 Tensioactivo

Además de los tensioactivos descritos anteriormente, se ha descubierto que es ventajoso poner un tensioactivo no iónico o un tensioactivo catiónico en las composiciones ácidas.

30 Un tensioactivo no iónico, cuando se incluye en la composición ácida y se usa en el método de la invención se ha encontrado que ayuda en la prevención de la formación de manchas además de ayudar en la prevención de suciedad por redeposición. El tensioactivo no iónico además ayuda en la eliminación de suciedad. Un tensioactivo no iónico preferido es un tensioactivo no iónico de bajo espumado tal como Pluronic N-3, disponible comercialmente de BASF.

35 Un tensioactivo catiónico, cuando se incluye en la composición ácida y se usa en el método de la invención se ha encontrado que ayuda en la eliminación de proteína. Los ejemplos de tensioactivos catiónicos preferidos se encuentran en la Patente de EE.UU. núm. 6.218.349. El tensioactivo catiónico es preferiblemente cloruro de dietilamonio, disponible comercialmente como Glensurf 42 de Glenn Chemical (St. Paul, MN).

## 40 Agente anti-marcas

La composición ácida puede incluir opcionalmente un agente anti-marcas capaz de evitar el marcado en el cristal. Ejemplos de agentes anti-marcas adecuados incluyen añadir iones metálicos a la composición tales como zinc, cloruro de zinc, gluconato de zinc, aluminio y berilio.

## 45 Agente anticorrosión

La composición ácida puede incluir opcionalmente un agente anticorrosión. Los agentes anticorrosión proporcionan composiciones que generan superficies que son más brillantes y menos propensas al desarrollo de biopelícula que las superficies que no están tratadas con composiciones que tienen agentes anticorrosión. Los agentes anticorrosión preferidos que pueden usarse según la invención incluyen fosfonatos, ácidos fosfónicos, triazoles, aminas orgánicas, ésteres de sorbitano, derivados de ácido carboxílico, sarcosinatos, ésteres de fosfato, zinc, nitratos, cromo, componentes que contienen molibdato, y componentes que contienen borato. Fosfatos o ácidos fosfónicos ilustrativos están disponibles bajo el nombre Dequest (es decir Dequest 2000, Dequest 2006, Dequest 2010, Dequest 2016, Dequest 2054, Dequest 2060 y Dequest 2066) de Solutia, Inc. de San Luis, MO. Los triazoles ilustrativos disponibles bajo el nombre Cobratec (es decir, Cobratec 100, Cobratec TT-50-S y Cobratec 99 de PMC Specialties Group, Inc. de Cincinnati, Ohio. Las aminas orgánicas ilustrativas incluyen aminas alifáticas, aminas aromáticas, monoaminas, diaminas, triaminas, poliaminas y sus sales. Las aminas ilustrativas están disponibles bajo los nombres Amp (es decir, Amp-95) de Angus Chemical Company de Buffalo Grove, Illinois; WGS (es decir, WGS-50) de Jacam Chemicals, LLC de Sterling, Kansas; Duomeen (es decir, Duomeen O y Duomeen C) de Akzo Nobel Chemicals, Inc. de Chicago, Illinois; DeThox amina (Serie C y Serie T) de DeForest Enterprises, Inc. de Boca Ratón, Florida; serie Deriphat de Henkel Corp. de Ambler, Pensilvania; y Maxhib (Serie AC) de Chemax, Inc. de Greenville, Carolina del Sur. Los ésteres

de sorbitano ilustrativos están disponibles bajo el nombre Calgene (Series LA) de Calgene Chemical Inc. de Skokie, Illinois. Los derivados de ácido carboxílico ilustrativos están disponibles bajo el nombre Recor (es decir, Recor 12) de Ciba-Geigy Corp. de Tarrytown, N.Y. Los sarcosinatos ilustrativos están disponibles bajo los nombres Hamposyl de Hampshire Chemical Corp. de Lexington, Massachusetts; y Sarkosyl de Ciba-Geigy Corp. de Tarrytown, Nueva York.

- 5 La composición incluye opcionalmente un agente anticorrosión para proporcionar lustre mejorado a las partes metálicas de un lavaplatos.

#### Auxiliar de enjuague

Los métodos descritos pueden incluir opcionalmente una etapa de enjuague. La etapa de enjuague puede tener lugar en cualquier momento durante el proceso de limpieza y más de una vez durante el proceso de limpieza. El método 10 incluye preferiblemente un enjuague al final del proceso de limpieza.

La composición de enjuague puede comprender una composición auxiliar de enjuague formulada que contiene un agente humectante o laminador combinado con otros ingredientes opcionales. Los componentes auxiliares del enjuague son materiales orgánicos de bajo espumado, solubles o dispersables en agua, capaces de reducir la tensión 15 superficial del agua de enjuague para promover la acción laminadora y para evitar manchas y rayas provocadas por agua en gotas después de que el enjuague está completo en los procesos de lavado de vajilla.

Dichos agentes laminadores son típicamente materiales tipo tensioactivo orgánico que tienen un punto de turbidez característico. El punto de turbidez del enjuague tensioactivo o agente laminador se define como la temperatura a la que una disolución acuosa al 1% en peso del tensioactivo se vuelve turbio cuando se calienta. Como hay dos tipos generales de ciclos de enjuague en las máquinas de lavado de vajilla comerciales, un primer tipo generalmente 20 considerado un ciclo de enjuague desinfectante usa agua de enjuague a una temperatura de 80°C (180°F) o mayor. Un segundo tipo de máquinas no desinfectantes usa un enjuague no desinfectante a menor temperatura, típicamente a una temperatura de 50°C (125°F) o superior. Los tensioactivos útiles en estas aplicaciones son enjuagues acuosos que tienen un punto de turbidez mayor que el agua de servicio caliente disponible. Por consiguiente, el punto de turbidez útil más bajo medido para los tensioactivos de la invención es aproximadamente 40°C. El punto de turbidez 25 puede estar además a 60°C o mayor, 70°C o mayor, 80°C o mayor, dependiendo de la temperatura de agua caliente de la posición de uso y la temperatura y el tipo de ciclo de enjuague.

Los agentes laminadores preferidos, comprenden típicamente un compuesto de poliéter preparado a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, o una mezcla en una estructura de homopolímero o bloque o copolímero hetérico. Dichos compuestos de poliéter se conocen como polímeros de polí(óxido de alquileno), polímeros de polioxialquileno 30 o polímeros de polialquilenglicol. Dichos agentes laminadores necesitan una región de hidrofobicidad relativa y una región de hidrofilicidad relativa para proporcionar propiedades tensioactivas a la molécula. Dichos agentes laminadores tienen un peso molecular en el intervalo de 500 a 15.000. Se han encontrado que ciertos tipos de auxiliares de enjuague poliméricos (PO)(EO) son útiles conteniendo al menos un bloque de poli(PO) y al menos un bloque de poli(EO) en la molécula polimérica. Pueden formarse bloques adicionales de poli(EO), poli(PO) o regiones 35 polimerizadas aleatorias en la molécula. Copolímeros en bloque de polioxipropileno polioxietileno particularmente útiles son aquellos que comprenden un bloque central de unidades de polioxipropileno y bloques de unidades de polioxietileno a cada lado del bloque central. Dichos polímeros tienen la fórmula mostrada a continuación:



En donde n es un número entero de 20 a 60, m cada extremo es independientemente un número entero de 10 a 130. 40 Otro copolímero en bloque útil son copolímeros en bloque que tienen un bloque central de unidades de polioxietileno y bloques de polioxipropileno a cada lado del bloque central. Dichos copolímeros tienen la fórmula:



En donde m es un número entero de 15 a 175 y cada extremo son independientemente números enteros de 10 a 30. La composición auxiliar de enjuague puede incluir un hidrótropono para ayudar en el mantenimiento de la solubilidad de 45 agentes laminadores o humectantes, o un agente de blanqueamiento para iluminar o blanquear un sustrato. Los hidrótropos ilustrativos y agentes blanqueantes se han descritos anteriormente. La composición auxiliar de enjuague puede aplicarse al artículo como un concentrado o como una composición diluida.

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

#### 50 Ejemplos

Las realizaciones de la presente invención se definen adicionalmente en los siguientes Ejemplos no limitantes. Debería entenderse que estos Ejemplos, mientras que indican ciertas realizaciones de la invención, se dan solo a modo de ilustración. De la discusión anterior y estos Ejemplos, un experto en la técnica puede evaluar las características esenciales de esta invención, y sin desviarse del alcance de la misma, puede hacer varios cambios y modificaciones 55 de las realizaciones de la invención para adaptarla a diversos usos y condiciones. Así, varias modificaciones de la

realización de la invención, además de los mostradas y descritas en esta memoria, serán evidentes para los expertos en la técnica desde la descripción precedente. Dichas modificaciones también se pretende que estén dentro el alcance de las reivindicaciones añadidas.

#### Ejemplo 1

- 5 Los efectos de usar alcalinidad altamente concentrada y acidez altamente concentrada en un procedimiento de lavado de platos alcalino-ácido-alcalino alterno se evaluaron para determinar el rendimiento de limpieza alcanzado por el uso de los productos altamente concentrados. Se realizaron cuatro experimentos de lavaplatos para limpiar tres diferentes tipos de suciedad de azulejos cerámicos, como se describe a continuación:
- 10 1. Proceso alcalino-ácido-alcalino convencional con concentraciones normales de detergente (alcalinidad) (1,0 g/L) y ácido (1,5 g/L = 0,15% de producto ácido).
2. Proceso alcalino-ácido-alcalino con la 1<sup>a</sup> etapa alcalina utilizando un pulverizado directo de alcalinidad concentrada (500 g/L = 50% de detergente).
3. Proceso alcalino-ácido-alcalino con la etapa ácida utilizando un pulverizado directo de ácido concentrado (500 g/L = 50% de producto ácido).
- 15 4. Proceso alcalino-ácido-alcalino para el que tanto la 1<sup>a</sup> etapa alcalina como la etapa ácida utilizan un pulverizado directo de productos concentrados (500 g/L cada producto concentrado).

Un lavaplatos Apex HT (volumen del tanque de lavado de 30 litros; volumen de enjuague final de 3,5 litros) se usó para todos los experimentos y se usó una dureza del agua de 291,34 ppm (17 gpg). Los tiempos de ciclo (segundos), usos del agua y temperaturas se mantuvieron constantes para todos los ensayos como se muestra en la Tabla 2. Las marchas 1, 2 y 4 son ejemplos comparativos.

Tabla 2

	Marcha 1 Estándar	Marcha 2 Álcali concentrado	Marcha 3 Ácido concentrado	Marcha 4 Álcali/ácido concentrado
1º Lavado alcalino	10	Pulverizado directo, 15 segundos totales	10	Pulverizado directo, 15 segundos totales
Pausa	5		5	
Enjuague ácido	5	5	Pulverizado directo, 15 segundos totales	Pulverizado directo, 15 segundos totales
Pausa	10			
2º lavado alcalino	15	15	15	15
Pausa	2	2	2	2
Enjuague final	11	11	11	11
Total (segundos)	58	58	58	58

25 Para la alcalinidad y/o ácido concentrados (500 g/L de dosificación) el producto se pulverizó directamente en los platos con una boquilla de pulverizado. Para la dosificación de detergente 1,0 g/L (aplicación convencional) el controlador de conductividad del lavaplatos se usó para mantener el nivel de 1,0 g/L en el tanque de lavado. Los experimentos se realizaron para cuantificar los efectos del uso de composiciones concentradas en vez de las disoluciones de producto convencionales, más diluidas, en un lavaplatos. Se midieron las diferencias tanto del efecto de rendimiento de limpieza como del consumo químico.

30 Medidas y resultados: Los resultados del rendimiento de limpieza se evaluaron tomando fotos de los azulejos de cerámica (prelavado) y después del lavado (post-lavado). También se tomaron imágenes digitales como un medio de cuantificar el porcentaje de eliminación de suciedad usando los 4 experimentos de lavaplatos distintos. La cantidad de cada producto usado cada ciclo se obtuvo pesando cada recipiente de producto antes y después de cada ciclo. Las condiciones de ensayo detalladas se describen en la Tabla 3. Las marchas 1, 2 y 4 son ejemplos comparativos.

Tabla 3

Marcha	Productos/concentración				Dosis real medida durante el ensayo			
	Detergente diana	g/L	Ácido diana	g/L	Carga de tanque inicial		Cargas de ciclo 2, 3, 4	
					Detergente (g)	Ácido (g)	Detergente (g)	Ácido (g)
1	Polvo sólido	1,0	Sulfato de urea 54%, ácido cítrico 10%	1,5	30,0	12,2	3,5	5,3*
2	Polvo sólido	500,0	Sulfato de urea 54%, ácido cítrico 10%	1,5	26,6	12,2	3,1	5,3*
3	Polvo sólido	1,0	Sulfato de urea 54%, ácido cítrico 10%	500,0	30,0	8,1	3,5	3,5
4	Polvo sólido	500,0	Sulfato de urea 54%, ácido cítrico 10%	500,0	25,7	8,1	3,0	3,2

\* La dosis para el ácido usado en el proceso convencional (marchas 1 y 2) se dosificó por encima de las cantidades necesarias para repartir un pH de 2,0. En vez de eso, se consiguió un pH de 1,2, que es menor que el usado normalmente.

- 5 Resultados de rendimiento de limpieza. La aplicación de un pulverizado concentrado de producto proporcionó igual (es decir, esencialmente similar) o mejor rendimiento de limpieza en toda la suciedad. Los resultados se muestran en la Tabla 4. El pH para el bote de pulverizado (ácido) fue 0, y el pH para el bote de pulverizado (alcalinidad) fue 11,3. Las marchas 1, 2 y 4 son ejemplos comparativos.

Tabla 4

Marcha	Azulejo núm.			Resultados del azulejo (% de suciedad eliminada)			pH del lavado	Agua ppm (gpg)	Temperaturas	
	Mancha	Suciedad	Almidón	Té	Té/leche	Almidón			Lavado	Enjuague final
1	B 120	C 120	E 95	32	97	7	10,0	274,20 (16)	150	178
2	B 116	C 118	E 91	96	100	95	10,2	303,33 (17,7)	--	--
3	B 115	C 117	E 97	100	100	10	10,6	308,48 (18)	153	176
4	B 114	C 119	E 102	99	100	10	10,4	299,91 (17,5)	156	176

- 10 El uso de los productos concentrados limpió mucho mejor (96% a 100% de eliminación) en comparación con el proceso convencional (32% de eliminación) en manchas de té. Todos los ensayos actuaron de forma similar en las manchas de té y leche (combinación), aunque el proceso convencional (97%) fue ligeramente peor que los otros (100%). A pesar de la importancia no estadística de esta diferencia de limpieza para la mancha de combinación, las diferencias fueron visualmente evidentes en las fotografías y la apariencia de la vajilla. El uso de pulverizado alcalino concentrado (marcha núm. 2) superó a todos los demás experimentos en las manchas de almidón. La alcalinidad altamente concentrada eliminó el 95% de suciedad en comparación con 7%-10% de eliminación para los demás experimentos y el 7% de eliminación alcanzado por el proceso convencional.
- 15 En general, los experimentos indican que según la presente invención una mejora de rendimiento de limpieza puede obtenerse cuando se usan productos concentrados pulverizados directamente en las superficies sucias.

- 20

**Ejemplo 2**

Los efectos del uso de alcalinidad altamente concentrada y acidez altamente concentrada en un procedimiento de lavado de platos alcalino-ácido-alcalino alterno se evaluaron adicionalmente para determinar la reducción de uso químico alcanzado por el uso de los productos altamente concentrados. Se emplearon los materiales y métodos descritos en el Ejemplo 1.

Para el proceso convencional, el detergente se cargó usando el controlador de conductividad, como es normal. Sin embargo, para el proceso de pulverizado alcalino concentrado, no hay necesidad de un controlador de conductividad. El pulverizado alcalino concentrado escurre de los platos y acaba en el tanque de lavado y así mantiene el tanque de lavado cargado automáticamente. Así, la segunda etapa de lavado alcalino se dosifica con detergente automáticamente desde la primera etapa de lavado alcalino concentrado.

Para estos experimentos, las condiciones de estado estacionario se usaron para las evoluciones del rendimiento de limpieza. Eso es, los tanques de lavado se cargaron completamente tanto con detergente como con ácido como si el lavaplatos hubiera estado funcionando durante 50 ciclos o más. Las concentraciones de cada producto se aproximan y se añadieron al tanque de lavado para simular las condiciones de estado estacionario. El consumo de producto de la carga del tanque inicial no se tuvo en cuenta en los ahorros de consumo de producto porque estas cargas del tanque se vuelven insignificantes después de funcionar múltiples ciclos, 50 o más. El principal conductor de consumo en una operación de lavaplatos es el uso del producto durante cada ciclo.

Resultados de consumo de producto. El proceso convencional usó un promedio de 3,5 gramos de detergente y 5,3 gramos de ácido para cada ciclo. El uso de pulverizado alcalino concentrado usó un promedio de 3,05 gramos de detergente por ciclo, representando aproximadamente un 12,9% de reducción en consumo del detergente alcalino. El uso de pulverizado de ácido concentrado usó un promedio de 3,35 gramos de ácido por ciclo, representando aproximadamente un 36,8% de reducción en el consumo de la composición ácida. Se estima que el porcentaje de reducción de la composición ácida se eleva como resultado de la dosificación aumentada del ácido en los procesos convencionales (marchas 1 y 2, descritas anteriormente). En general, los experimentos demuestran la eficacia de la presente invención para obtener una reducción total en el uso de producto químico cuando se usan productos concentrados pulverizados directamente en las superficies manchadas.

Habiéndose descrito las invenciones de este modo, será evidente que la misma se puede variar de muchas formas, Tales variaciones no deben contemplarse como una desviación del espíritu y alcance de las invenciones y todas tales modificaciones se pretende que estén incluidas dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones. Debido a que se pueden obtener muchas realizaciones sin salirse del espíritu y alcance de la invención, la invención reside en las reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de limpieza de un artículo en un lavaplatos que comprende:  
aplicar directamente al artículo una primera composición de limpieza concentrada que comprende:
  - 5 (i) de 1% en peso a 90% en peso de una fuente de acidez; en donde la fuente de acidez se selecciona del grupo formado por sulfato de urea, clorhidrato de urea, ácido metanosulfónico, ácido cítrico, ácido glucónico o mezclas de los mismos;
  - (ii) materiales opcionales seleccionados del grupo formado por un tensioactivo, espesante, agente quelante, agente blanqueante, catalizador, enzima, agente de solidificación o mezclas de los mismos; y
  - (iii) agua,
- 10 en donde la primera composición de limpieza concentrada tiene al menos 20% en peso de ingredientes activos; y  
aplicar al artículo una segunda composición seleccionada del grupo formado por una primera composición de limpieza ácida, una primera composición de limpieza alcalina, una segunda composición de limpieza ácida, una segunda composición de limpieza alcalina, una composición auxiliar de enjuague o mezclas de las mismas.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, en donde las primeras disoluciones de limpieza concentradas se ponen en contacto directamente con cualquier suciedad en los artículos.
3. El método según la reivindicación 1, en donde el lavaplatos es un lavaplatos profesional o un lavaplatos de consumo.
4. El método según la reivindicación 1, en donde el lavaplatos comprende un lavaplatos de puerta, un lavaplatos de capota, un lavaplatos de cinta transportadora, un lavaplatos para debajo del mostrador, un lavavasos, un lavaplatos de arrastre, un lavaplatos de cacerolas y sartenes o un lavador de utensilios.
- 20 5. El método según la reivindicación 1, en donde el método además comprende aplicar al artículo una tercera composición seleccionada del grupo formado por una segunda composición de limpieza ácida, una segunda composición de limpieza alcalina, una composición auxiliar de enjuague y mezclas de las mismas.
6. El método de la reivindicación 1, en donde la primera composición de limpieza concentrada tiene al menos de 500 ppm a 2000 ppm de fuente de acidez.

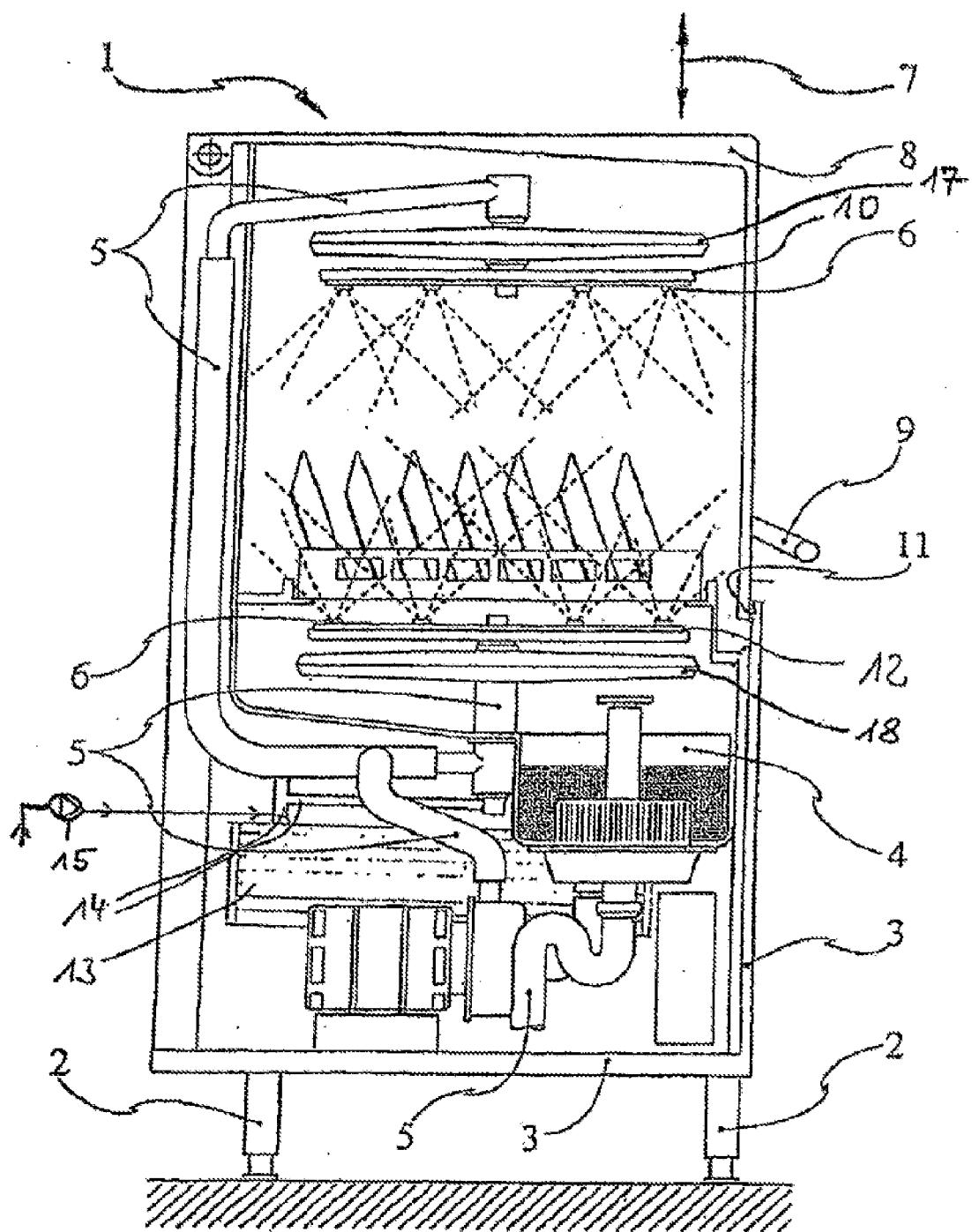


Fig. 1

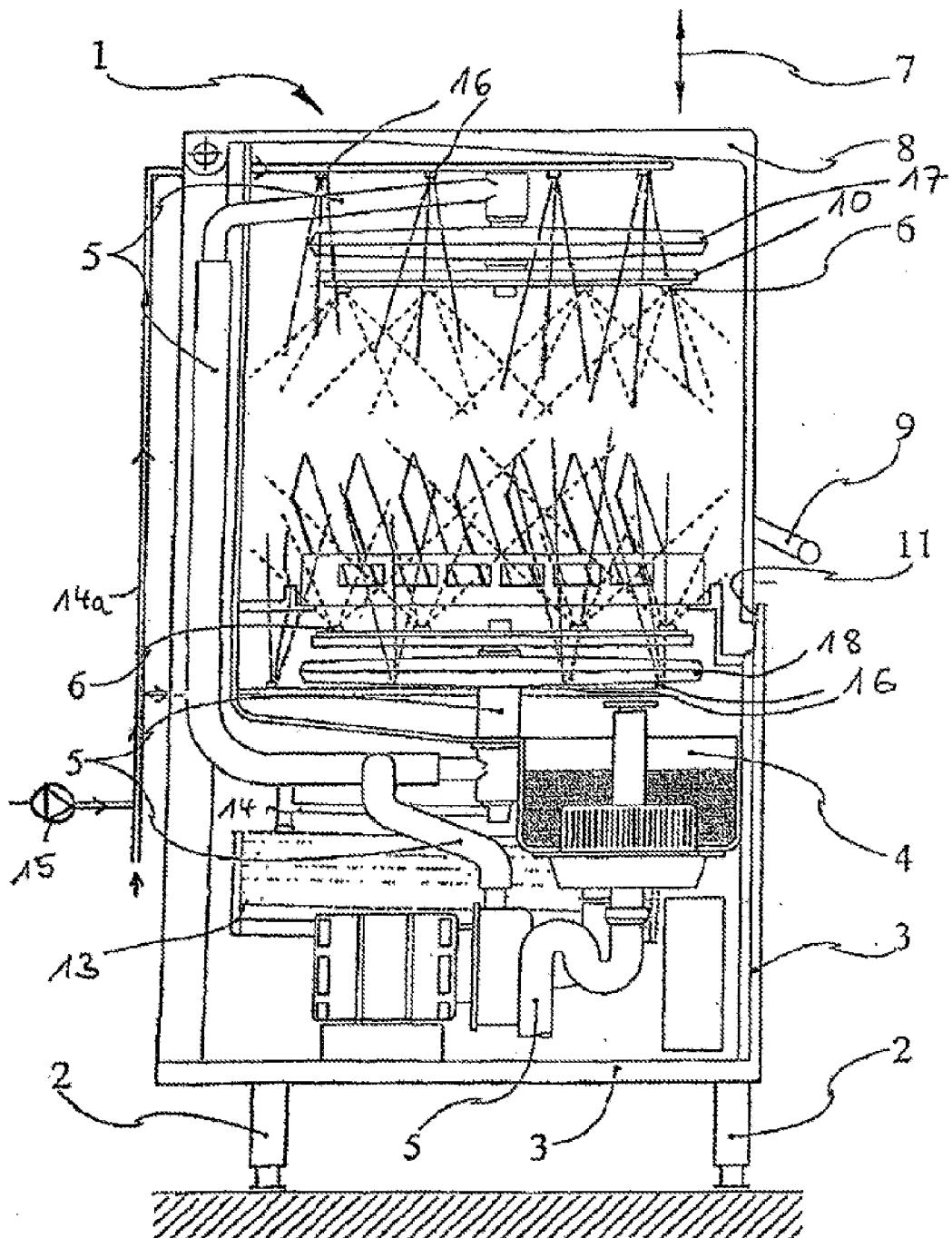


Fig. 2

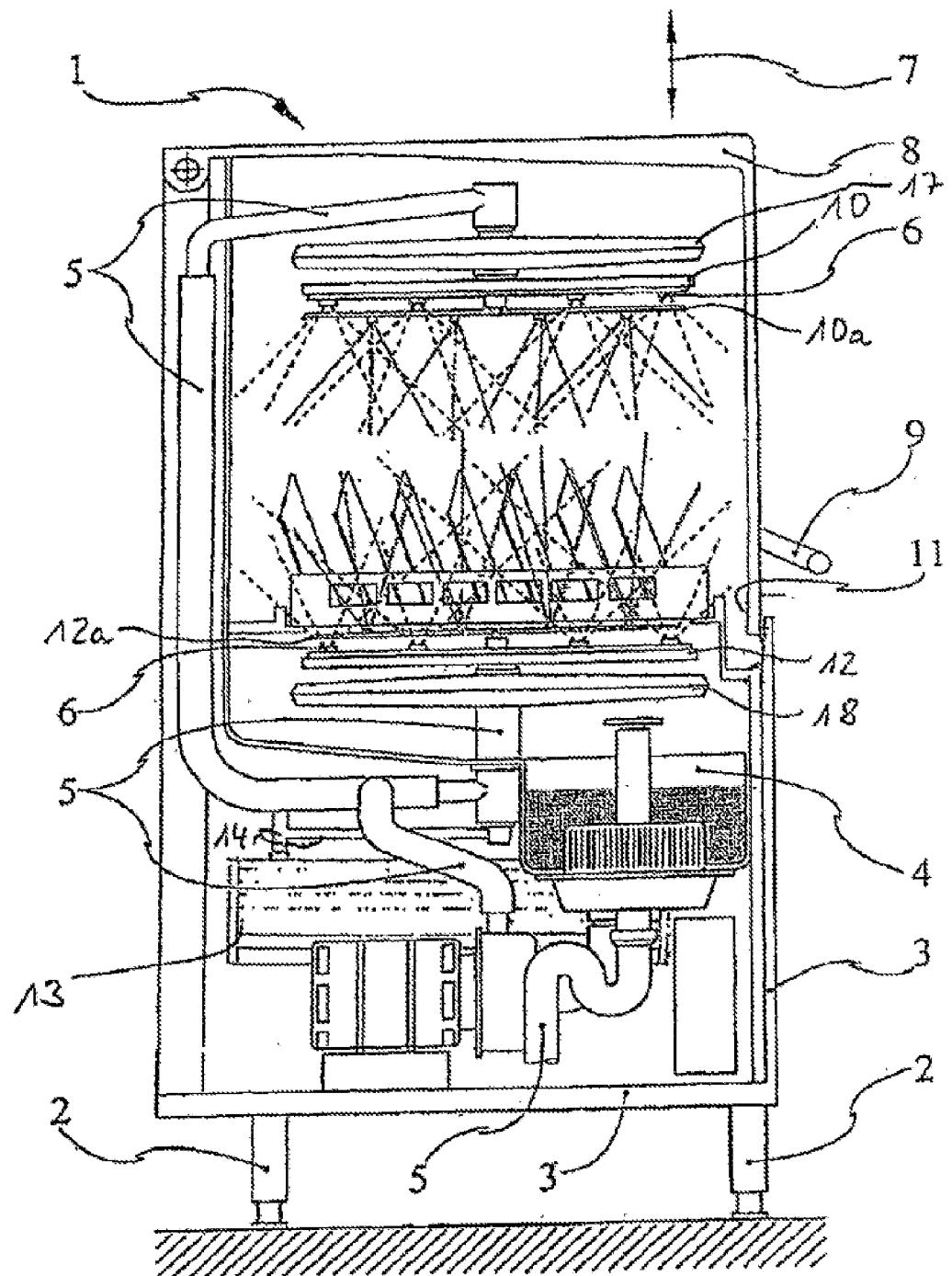


Fig. 3

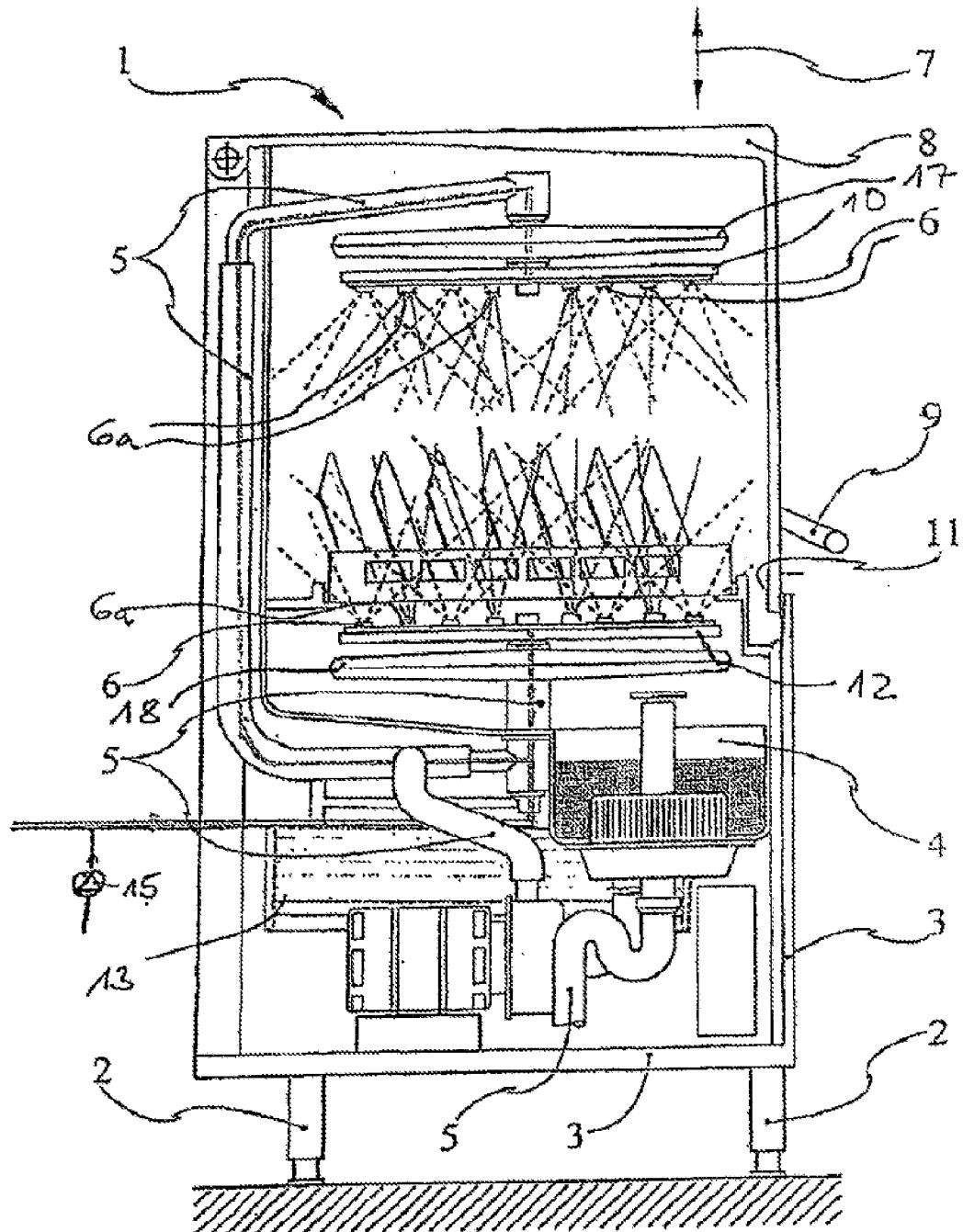


Fig. 4