

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 563**

51 Int. Cl.:

C11D 3/34 (2006.01)

C11D 3/382 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2021 PCT/EP2021/053853**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2021 WO21165298**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2021 E 21705524 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024 EP 4107240**

54 Título: **Derivado de lignina para reducir la película del lavavajillas**

30 Prioridad:

17.02.2020 EP 20157790

26.11.2020 EP 20210042

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

06.11.2024

73 Titular/es:

BORREGAARD AS (100.0%)

Hjalmar Wessels vei 6

1721 Sarpsborg, NO

72 Inventor/es:

ELLIS, ROSS JOHANNES y

FREDHEIM, GURO ELISE

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 985 563 T3

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

DESCRIPCIÓN

Derivado de lignina para reducir la película del lavavajillas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al uso de derivados de lignina para reducir y/o evitar depósitos en un objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina. Además, la presente invención se refiere a un método para reducir y/o evitar depósitos en un objeto y a una formulación de detergente para máquina lavavajillas que comprende el derivado de lignina descrito en el presente documento.

Antecedentes de la invención

Un problema común, en particular en regiones que tienen agua "dura" (es decir, agua con altos niveles de iones calcio y/o magnesio), es la formación de depósitos insolubles durante un proceso de lavado de vajillas a máquina. Este problema es particularmente pronunciado cuando hay presentes altos niveles de iones carbonato y/o fosfato durante el proceso de lavado de vajillas a máquina. Puesto que el carbonato es un componente importante de la mayoría de las formulaciones de detergentes para lavavajillas, por lo general en forma de carbonato de sodio ("soda"), es particularmente pronunciada la formación de depósitos de carbonato de calcio ("cal") durante el proceso de lavado de vajillas a máquina. Por ejemplo, los iones calcio y magnesio, que están presentes en el agua, pueden interactuar con los iones carbonato y/o fosfato presentes en la formulación de detergente y/o en el material alimenticio residual sobre los objetos que se han de limpiar para dar como resultado depósitos similares a películas y manchas blancas sobre los objetos. Dichos depósitos se acumulan tras ciclos de lavado repetidos y son claramente visibles en la cristalería. Por lo tanto, normalmente se incluyen aditivos "antiformación de película" en la mayoría de las formulaciones de detergentes para lavavajillas (o se añaden por separado) para evitar y/o reducir dichos depósitos.

Normalmente, los aditivos antiformación de película utilizados en los detergentes para lavavajillas son polímeros aniónicos sintéticos, principalmente policarboxilatos tales como poliacrilatos, polimetacrilatos o poliaspartatos. Los ejemplos disponibles en el mercado de dichos polímeros incluyen Acusol 445 (Rohm & Haas), que es un homopolímero de ácido acrílico parcialmente neutralizado de bajo peso molecular. Otra clase de aditivos antiformación de película son los copolímeros de sulfonato/carboxilato.

Aunque eficaces, los aditivos antiformación de película actuales derivan sintéticamente principalmente de productos químicos a base de petróleo. Esto, sin embargo, los hace poco atractivos para su uso en formulaciones de detergentes "ecológicas" que tienden a favorecer los ingredientes "de origen vegetal" o "de origen biológico". Por lo tanto, actualmente existe una gran demanda de ingredientes de detergentes ecológicos de origen biológico, incluyendo aditivos antiformación de película para lavavajillas que puedan igualar el rendimiento de los productos sintéticos a base de petróleo sin comprometer la sostenibilidad ni el coste.

Se han realizado varios intentos para aumentar el contenido de carbono de origen biológico de los aditivos antiformación de película para lavavajillas. Por ejemplo, se han funcionalizado materiales poliméricos derivados de plantas (por ejemplo, almidón, proteínas, lignina, celulosa) con grupos químicos que contienen carboxilato, específicamente, poliaspartato. Estos enfoques, sin embargo, simplemente usan el material de origen vegetal como *molde* y aun así reaccionan de la misma manera con un resto sintético derivado del petróleo que se sabe que inhibe los depósitos de película. Por lo tanto, estos enfoques todavía dependen de productos químicos sintéticos derivados del petróleo para lograr el rendimiento antiformación de película requerido y, por lo tanto, no proporcionan una solución "100 % de origen biológico" sostenible. Adicionalmente, se espera que dichas modificaciones que implican la reacción de productos químicos sintéticos con polímeros de origen biológico sean caras, comprometiendo la métrica de coste-rendimiento del aditivo. Como ejemplo de un enfoque que usa una química de "laboratorio" para fabricar materiales antiformación de película, el documento WO 2004/061067 propone funcionalizar un sustrato (por ejemplo, CMC, éteres de celulosa, polímeros de celulosa, ligninas, PVA, poliaspartatos, almidón, sacáridos, gomas, etc.) con ácido cloroacético, ácido clorosulfónico en presencia de un catalizador, en donde este sustrato funcionalizado, junto con un tensioactivo, puede usarse como agente antiformación de película.

Por lo tanto, en general, son muy codiciadas soluciones antiformación de película rentables que tengan un contenido de carbono de origen biológico de hasta el 100 %.

Sumario de la presente invención

En función de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar aditivos antiformación de película de origen biológico, de origen sostenible y altamente eficaces para aplicaciones de lavado de vajillas a máquina. Además, se desea que los aditivos antiformación de película puedan prepararse de manera fácil y rentable en procesos a escala industrial usando materiales naturales, sin la necesidad de usar productos químicos/reactivos caros.

Estos y otros objetos se logran usando un derivado de lignina como se define en las reivindicaciones para reducir y/o evitar depósitos en un objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina.

En un **primer aspecto**, la presente invención se refiere al uso de un derivado de lignina como se define en las reivindicaciones para reducir y/o evitar depósitos en un objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina.

5 En un **segundo aspecto**, la presente invención se refiere a una *formulación* de detergente para máquina lavavajillas que comprende un derivado de lignina como se describe en el presente documento.

10 En un **tercer aspecto**, la presente invención se refiere a un método para reducir o evitar depósitos en un objeto. Dicho método comprende la etapa de poner en contacto dicho objeto durante un proceso de lavado a máquina con un derivado de lignina como se describe en el presente documento.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se basa al menos en parte en el sorprendente hallazgo de que los derivados de lignina como se describen en el presente documento son eficaces para reducir y/o evitar la formación de depósitos en un objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina. En particular, se ha descubierto que el lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito es eficaz para reducir y/o evitar la formación de depósitos en un objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina. Se ha descubierto que la lignina nativa sulfonada y la lignina Kraft sulfonada son eficaces para reducir y/o evitar la formación de depósitos en un objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina.

20 La "reducción a pulpa por sulfito" es conocida en la técnica del procesamiento de madera/material vegetal. La reducción a pulpa por sulfito puede usarse ventajosamente para convertir fibras de celulosa casi puras de biomasa lignocelulósica (es decir, materia vegetal) en pulpa de madera. Esta "reducción a pulpa" normalmente se logra extrayendo lignina de biomasa lignocelulósica en grandes recipientes a presión denominados digestores mediante el uso de diversas sales de ácido sulfuroso. Durante la reducción a pulpa por sulfito, las moléculas de lignina se sulfonan y, por lo tanto, se vuelven con carga negativa y generalmente hidrosolubles. En la reducción a pulpa por sulfito, los grupos sulfonato generalmente se introducen en los restos alifáticos de la lignina, es decir, no en los restos aromáticos. Por lo tanto, el lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito no contiene o no contiene significativamente grupos sulfonato aromáticos, sino sólo o esencialmente sólo grupos sulfonato *alifáticos*. Además, se introducen grupos carboxilato en la lignina nativa durante la reducción a pulpa por sulfito.

25 De acuerdo con la presente invención, "la reducción a pulpa por sulfito" se refiere al proceso de extracción o reacción de lignina nativa o lignina en pulpa Kraft, con al menos una sal de ácido sulfuroso. Las sales utilizadas en dicho proceso de reducción a pulpa son preferentemente sulfitos (SO_3^{2-}) o bisulfitos (HSO_3^-). Por medio de la reducción a pulpa por sulfito, los grupos sulfonato generalmente se introducen en los restos alifáticos de la lignina, es decir, no en los restos aromáticos.

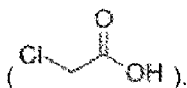
30 Como se hace referencia en el presente documento, un "*grupo sulfonato alifático*" es un grupo sulfonato que está unido a un átomo de carbono alifático, es decir, un átomo de carbono que no forma parte de un anillo aromático. Por el contrario, un "*grupo sulfonato aromático*", como se hace referencia en el presente documento, es un grupo sulfonato que está unido a un átomo de carbono que forma parte de un anillo aromático.

35 Dependiendo de las condiciones de la reducción a pulpa, el material de alimentación y el procesamiento posterior, en particular de la reducción a pulpa por sulfito, el polímero de lignosulfonato puede tener estructuras y funcionalidades químicas variables, tales como el peso molecular, el grado de sulfonación, el grado de conjugación, los grupos carboxilato (-COOR), los grupos fenólicos, etc. Por lo tanto, el lignosulfonato representa una clase de materiales muy diversificada. Una representación de ejemplo de una molécula de lignosulfonato *obtenida a partir de la reducción a pulpa por sulfito* se muestra en la Figura 1.

40 En un **primer aspecto**, la presente invención se refiere al uso de un derivado de lignina como se define en la reivindicación 1 para reducir y/o evitar depósitos en un objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina.

45 El derivado de lignina de acuerdo con la presente invención comprende *ambos* grupos -COOR y sulfonato, en donde R es un catión, preferentemente un ion amonio, hidrógeno, un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo, o cualquier mezcla de los mismos.

50 Además, de acuerdo con la presente invención, los átomos de carbono de dichos grupos -COOR ya estaban contenidos en la lignina nativa de la que deriva el derivado de lignina. Eso significa que los grupos -COOR se forman oxidando átomos de carbono que ya han formado parte de la lignina nativa de la que deriva el derivado de lignina. O, en otras palabras, los grupos -COOR no se han introducido haciendo reaccionar lignina nativa o un derivado de lignina con una molécula adicional que contiene grupos -COOR. O, en otras palabras más, los grupos -COOR no se han introducido injertando moléculas que contienen grupos -COOR sobre la lignina o un derivado de lignina. Una molécula que contiene un grupo -COOR que se usa en la técnica para introducir grupos -COOR es, por ejemplo, ácido cloroacético



5 Por lo tanto, si se usase ácido cloroacético para formar los grupos -COOR del derivado de lignina, entonces el átomo de carbono del grupo -COOR no habría estado contenido en la lignina nativa de la que deriva el derivado de lignina, sino que habría estado contenido en el ácido cloroacético (a base de petróleo). Es inmediatamente evidente que un enfoque de este tipo de "química de laboratorio" de introducción de grupos -COOR requiere mucha mano de obra, es caro y requiere el uso de productos químicos con mucha frecuencia tóxicos, caros y derivados del petróleo. Los derivados de lignina preparados de esta manera no son susceptibles de procesamiento (industrial) a gran escala y no pueden describirse como ecológicos, de origen biológico o de origen sostenible. Por lo tanto, una funcionalización con moléculas que contienen grupos -COOR, tales como el ácido cloroacético, no se encuentra dentro del alcance de la presente invención.

15 El derivado de lignina de la presente invención puede denominarse generalmente lignina "modificada químicamente" que comprende grupos -COOR y sulfonato. Estos grupos aumentan la polaridad del derivado de lignina y hacen que el derivado de lignina sea hidrosoluble.

20 Preferentemente, el derivado de lignina tiene un contenido de carbono de origen biológico superior al 95 %, más preferentemente superior al 98 %, más preferentemente superior al 99 %, incluso más preferentemente superior al 99,5 %, mucho más preferentemente del 100 %.

El contenido de carbono de origen biológico se determina de acuerdo con la norma ASTM D6866-18 y se define de la siguiente manera:

$$\text{contenido de carbono de origen biológico} = \frac{\text{número de átomos de carbono de origen biológico}}{\text{número de átomos de carbono totales}} \times 100 \%$$

25 Preferentemente, el derivado de lignina es parte de una formulación de detergente para máquina lavavajillas como se describe en el segundo aspecto.

30 De acuerdo con la presente invención, el término "hidrosoluble" pretende indicar que el polielectrolito de lignosulfonato forma soluciones con agua y está presente en agua en cantidades de manera que la solución resultante es transparente a la vista y no deja ningún precipitado significativo cuando se somete a filtración convencional.

35 Como se ha descrito anteriormente, un problema común asociado a los procesos de lavado de vajillas a máquina es la formación de depósitos insolubles durante los procesos de lavado de vajillas a máquina a lo largo del tiempo. Dichos depósitos se pueden reducir y/o evitar mediante el uso del derivado de lignina descrito en el presente documento durante un proceso de lavado de vajillas a máquina. Los depósitos que se forman con el tiempo como consecuencia de los procesos de lavado de vajillas a máquina se forman normalmente a base de iones calcio y/o magnesio que están presentes en el agua de lavado y de iones carbonato y/o fosfato que normalmente están presentes en la formulación de detergente para máquina lavavajillas y/o en material alimenticio residual o suciedad de otro origen. Estos depósitos también se denominan "incrustaciones". Las incrustaciones que se forman a partir de iones carbonato y de iones calcio/magnesio se denominan "incrustaciones de carbonato" y las incrustaciones que se forman a partir de iones fosfato y de iones calcio/magnesio se denominan "incrustaciones de fosfato". Un tipo de depósito bien conocido que se produce durante los procesos de lavado de vajillas es la cal. Sin embargo, puesto que muchos países, incluyendo la Unión Europea y los Estados Unidos, han prohibido o al menos limitado significativamente el uso de fosfatos en formulaciones de detergentes, hoy en día, las incrustaciones se forman principalmente en forma de incrustaciones de carbonato.

45 Los depósitos pueden tener diversos orígenes y composiciones químicas y normalmente se describen en la técnica como "películas" y "manchas".

50 Normalmente, la vajilla, la vajilla de mesa o la cristalería se limpian en una máquina lavavajillas. Por lo tanto, el objeto sobre el que se reducen y/o evitan los depósitos es preferentemente la vajilla, la vajilla de mesa o la cristalería.

55 La lignina (también conocida como "lignina nativa") es uno de los materiales orgánicos más abundantes en la naturaleza y proporciona fuerza y soporte a los árboles y otras plantas. En ocasiones, también se hace referencia a la lignina como el "pegamento" del esqueleto celulósico. Químicamente, la lignina es una clase de polímeros orgánicos complejos.

60 Por lo tanto, de acuerdo con la presente solicitud, el término "lignina" se refiere a un biopolímero, respectivamente, a una mezcla de biopolímeros, que está presente en los tejidos de soporte de las plantas, en particular, en las paredes celulares proporcionando rigidez a las plantas. La lignina es un polímero fenólico, respectivamente, una mezcla de un

polímero fenólico. La composición de la lignina depende de la planta y, por lo tanto, varía dependiendo de la planta de la que deriva. La lignina en su forma nativa, es decir, como está presente en la planta, es hidrófoba y aromática. No existen restricciones con respecto a la fuente de la lignina.

5 De acuerdo con la presente solicitud, ha de entenderse que la expresión lignina "modificada químicamente" y/o "derivado de lignina" se refiere a cualquier lignina que ya no esté presente en su forma nativa, pero que se ha sometido a un proceso de derivatización química. Los procesos para producir lignina modificada químicamente son generalmente conocidos en la técnica, por ejemplo, reducción a pulpa por sulfito.

10 Un ejemplo preferido de un derivado de lignina es el lignosulfonato. El lignosulfonato se obtiene cuando la lignina, respectivamente, la biomasa celulósica que contiene lignina (incluyendo también las "pulpas Kraft", es decir, la biomasa celulósica que se ha sometido al proceso de reducción a pulpa Kraft) se somete a cocción con sulfito. Por lo tanto, el lignosulfonato es el producto de sal orgánica recuperado de la digestión de la madera, por ejemplo, reducción a pulpa por sulfito ácida o básica con ácido sulfuroso (sales). Por lo tanto, los lignosulfonatos preferidos pueden describirse como polímeros polielectrolíticos aniónicos.

15 El término "lignosulfonato", como se usa dentro del contexto de la presente solicitud, se refiere a cualquier derivado de lignina que se forma durante la reducción a pulpa por sulfito de material que contiene lignina, tal como, por ejemplo, madera, en presencia de, por ejemplo, dióxido de azufre y iones sulfito, respectivamente, iones bisulfito. Por ejemplo, durante la reducción a pulpa por sulfito ácida de material a base de lignina, en la lignina se producen cationes carbono electrófilos que son resultado de la escisión de éter catalizada por ácido. Por lo tanto, la lignina puede reaccionar, a través de estos carbocationes, con el sulfito, respectivamente, iones bisulfito bajo la formación de lignosulfonatos.

20 Otro ejemplo de lignina modificada químicamente es la lignina "Kraft". La lignina Kraft precipita en licores de reducción a pulpa alcalinos Kraft, en particular, de fabricación de pulpa mediante el proceso Kraft, durante el cual la lignina se ha descompuesto de su forma nativa presente en la pulpa de madera, que representa fracciones moleculares del biopolímero original. Por lo tanto, la lignina Kraft puede describirse como lignina alcalina precipitada y no sulfonada. La lignina Kraft se diferencia estructural y químicamente del lignosulfonato, por ejemplo, en que la lignina Kraft no es hidrosoluble. Por lo tanto, si ha de usarse lignina Kraft en la presente invención, la lignina Kraft se sulfona adicionalmente. Por lo tanto, en una realización de la invención, el derivado de lignina es lignina sulfonada obtenida a partir de lignina Kraft. En las realizaciones, dicha lignina Kraft sulfonada puede obtenerse cuando la lignina Kraft se trata con sulfito alcalino y alquilaldehído a temperatura y presión elevadas.

25 El derivado de lignina que se usa en todos los aspectos de la presente invención se describe ahora con mayor detalle:

35 El derivado de lignina comprende grupos sulfonato y grupos -COOR. En el mismo, "R" es un catión, preferentemente un ion amonio, hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o cualquier mezcla de los mismos. El hecho de que "R" pueda ser cualquier mezcla de un ion amonio, hidrógeno, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo se debe al hecho de que un derivado de lignina comprende una multitud de grupos -COOR, que pueden presentarse en diferentes formas. Por ejemplo, algunos grupos -COOR pueden estar presentes en forma de grupos -COOH mientras que otros están presentes en forma de sal, por ejemplo, en forma de grupos -COONa. En general, el grupo -COOR puede describirse como un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo. Sin embargo, como sabe un experto en la materia, en el momento en que el derivado de lignina realmente entra en contacto con el objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina, el derivado de lignina está presente en solución acuosa y, por lo tanto, el -COOR puede estar presente en forma desprotonada (es decir, -COO⁻). Dichas formas también quedan cubiertas cuando la presente invención se refiere a grupos -COOR.

40 Como se hace referencia en el presente documento, un grupo sulfonato es un grupo que tiene la fórmula química -SO₃R', en donde R' se selecciona del grupo que consiste en un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo. Sin embargo, en ese momento en que el derivado de lignina realmente entra en contacto con el objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina, es probable que los grupos sulfonato estén presentes en su forma libre (es decir, -SO₃⁻). Estos y otros escenarios similares también quedan cubiertos cuando se hace referencia a un grupo sulfonato.

45 El derivado de lignina de acuerdo con la presente invención puede obtenerse de diferentes maneras.

De acuerdo con una realización preferida, el derivado de lignina se obtiene por medio del tratamiento de lignina nativa en un proceso de reducción a pulpa de sulfito, introduciendo de este modo grupos -COOR y sulfonato.

50 Preferentemente, el derivado de lignina no contiene grupos -COOR y/o grupos sulfonato distintos de los derivados del proceso de reducción a pulpa por sulfito. Además, preferentemente, el derivado de lignina no contiene grupos sulfonato ni grupos -COOR distintos de los derivados de un proceso de reducción a pulpa por sulfito.

55 En realizaciones preferidas adicionales, esta etapa de tratar la lignina nativa en un proceso de reducción a pulpa por sulfito va seguida de una o más etapas de funcionalización posteriores a la reducción a pulpa por sulfito para disminuir el peso molecular y/o aumentar la cantidad de grupos -COOR.

Como se hace referencia en el presente documento, "*lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito*" es lignosulfonato que tiene una estructura química que es el resultado de someter lignina nativa de celulosa a reducción a pulpa por sulfito. O, en otras palabras, "*lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito*" es un lignosulfonato que se obtiene directamente de un proceso de reducción a pulpa por sulfito sin la aplicación de ninguna etapa de funcionalización posterior a la reducción a pulpa por sulfito. Por lo tanto, el lignosulfonato obtenido como subproducto de la producción de celulosa por medio de reducción a pulpa por sulfito es un "lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito" en el sentido de la presente invención.

Como se hace referencia en el presente documento, una "*etapa de funcionalización posterior a la reducción a pulpa*" es una etapa de tratamiento químico o físico que se aplica *posteriormente* a la reducción a pulpa por sulfito y que altera la estructura molecular del lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito. Sin embargo, cualquier etapa aplicada después de la reducción a pulpa por sulfito que simplemente aumenta la pureza del lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito sin alterar su estructura química, por ejemplo, una etapa de lavado y similares, no es una "etapa de funcionalización posterior a la reducción a pulpa" en el sentido de la presente solicitud.

Preferentemente, una o más etapas de funcionalización posteriores a la reducción a pulpa para disminuir el peso molecular y/o aumentar la cantidad de grupos -COOR son una etapa de oxidación o una etapa de tratamiento térmico.

Preferentemente, el derivado de lignina se obtiene tratando el lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito en una etapa de oxidación posterior a la reducción a pulpa. Eso significa que primero se prepara el lignosulfonato tratando la lignina nativa en una reducción a pulpa por sulfito y después, el lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito se oxida en una etapa de oxidación posterior a la reducción a pulpa. Se ha de entender que, en este caso, no se aplican otras etapas de funcionalización posteriores a la reducción a pulpa, excepto para el lavado y otras etapas de purificación que no alteran la estructura molecular de manera significativa.

En realizaciones preferidas, el derivado de lignina es lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito. Eso significa que el derivado de lignina se prepara tratando lignina nativa en un proceso de reducción a pulpa por sulfito, formando de este modo lignosulfonato.

En las realizaciones, no se aplican etapas de funcionalización posteriores a la reducción a pulpa (adicionales) en caso de que el derivado de lignina de la presente invención se obtenga mediante una etapa de reducción a pulpa por sulfito. Esto también significa que el derivado de lignina no contiene grupos sulfonato y -COOR *distintos* de los derivados del proceso de reducción a pulpa por sulfito. En particular, esto significa que el derivado de lignina no contiene grupos sulfonato aromáticos. Esta realización es particularmente ventajosa, porque en este caso, puede usarse el lignosulfonato obtenido como subproducto de la producción de celulosa por medio de reducción a pulpa por sulfito, haciendo de este modo que el derivado de lignina sea altamente rentable y ecológico. La reducción a pulpa por sulfito se usa ventajosamente en un procesamiento a escala industrial de biomasa a base de celulosa, puesto que la reducción a pulpa por sulfito es entonces parte de un proceso integrado que no solo produce lignosulfonato sino también pulpa de celulosa que puede procesarse adicionalmente para producir productos/plataformas químicas valiosos.

Se ha descubierto que la estructura (en particular el peso molecular y la cantidad de grupos -COOR) del lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito puede ajustarse adicionalmente, en realizaciones preferidas, modificando las condiciones de reducción a pulpa por sulfito. En una realización, puede aplicarse una etapa de pretratamiento con sulfito.

En una realización preferida, en el presente proceso se usa biomasa celulósica como sustrato, en particular, biomasa lignocelulósica, que no requiere (pre)tratamiento *mecánico* y en donde se aplica (pre)tratamiento con sulfito ("cocción") como único (pre)tratamiento.

La cocción con sulfito generalmente puede dividirse en cuatro grupos principales: reducción a pulpa por sulfito ácida, con bisulfito ácida, alcalina débil y alcalina. I

En una realización preferida de la presente invención, la biomasa celulósica se cuece con un sulfito, preferentemente un sulfito de sodio, calcio, amonio o magnesio en condiciones ácidas, neutras o básicas. Esta cocción con sulfito disuelve la mayor parte de la lignina nativa presente en la biomasa celulósica en forma de lignina sulfonada (lignosulfonato; lignina hidrosoluble), junto con partes de la hemicelulosa.

El pretratamiento con sulfito se realiza preferentemente de acuerdo con una de las siguientes realizaciones. En la misma y a lo largo de la presente divulgación, el "pretratamiento con sulfito" también se denomina "cocción":

- cocción ácida (preferentemente SO₂ con un hidróxido, más preferentemente con Ca(OH)₂, NaOH, NH₄OH o Mg(OH)₂),
- cocción con bisulfito (preferentemente SO₂ con un hidróxido, más preferentemente con NaOH, NH₄OH o

Mg(OH)₂,

- cocción alcalina débil (preferentemente Na₂SO₃, además preferentemente con Na₂CO₃) y
- cocción alcalina (preferentemente Na₂SO₃ con un hidróxido, más preferentemente con NaOH).

5 En cuanto a la cocción con sulfito, la divulgación respectiva del documento WO 2010/078930 con el título "Conversión de biomasa lignocelulósica" presentada el 16 de diciembre de 2009 se incorpora como referencia a la presente divulgación.

10 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina se prepara sulfonando lignina Kraft, es decir, lignina que ya se ha modificada químicamente en un proceso de reducción a pulpa Kraft. En una realización preferida, la cocción con sulfito como se ha descrito anteriormente se usa para modificar adicionalmente la lignina Kraft.

15 De acuerdo con otra realización preferida, o bien el derivado de lignina obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito/cocción como se describe en el presente documento y anteriormente, o el derivado de lignina obtenido a partir de la lignina Kraft sulfonada como se describe en el presente documento y anteriormente se somete a una etapa de tratamiento químico adicional, en donde dicha etapa adicional se selecciona de al menos una etapa de oxidación y/o una etapa de tratamiento térmico, preferentemente al menos una etapa de oxidación.

20 Esta etapa de oxidación aumenta el número de grupos -COOR y/o disminuye el peso molecular por encima y más allá de lo que ya se logra en la etapa de reducción a pulpa por sulfito/cocción. Como se muestra en los experimentos a continuación, aumentar el contenido de -COOR y/o disminuir el peso molecular (PM) generalmente mejora el rendimiento antifilmación de película.

25 En realizaciones preferidas, dicha etapa de oxidación se selecciona de al menos una de las siguientes: oxidación con aire (oxígeno) y/o un peryodato, peróxido, ozono o similares, opcionalmente a temperatura elevada, oxidación TEMPO, opcionalmente en presencia de un catalizador de oxidación y otros métodos y agentes conocidos por el experto para oxidar biomasa celulósica.

30 Preferentemente, el derivado de lignina comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 4 % en peso, más preferentemente superior al 8 % en peso, incluso más preferentemente superior al 12 % en peso, incluso más preferentemente superior al 14 % en peso, basándose en materia seca. La cantidad de grupos -COOR se determina mediante valoración potenciométrica como se describe en *Methods in Lignin Chemistry*, Stephen Y. Lin y Carlton W. Dence, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992, págs. 458-464.

35 Preferentemente, el derivado de lignina no contiene grupos sulfonato aromáticos y/o no se ha tratado con ácido clorosulfónico. También se prefiere que los grupos -COOR no deriven de una reacción con ácido cloroacético.

40 Se prefiere además que el derivado de lignina no se haya tratado en absoluto con ácido cloroacético. Además, preferentemente, el derivado de lignina no comprende grupos -COOR distintos de aquellos en los que el átomo de carbono ya estaba contenido en la lignina nativa de la que deriva el derivado de lignina. Eso significa que los grupos -COOR no se forman funcionalizando lignina o un derivado de lignina, tal como lignosulfonato o lignina Kraft, con una molécula que contiene grupos -COOR, tal como el ácido cloroacético.

45 El peso molecular (promedio en peso, PM) del derivado de lignina es preferentemente inferior a 45.000 Da, o de 2.000 Da a 45.000 Da, o inferior a 42.000 Da, o inferior a 31.000 Da, o inferior a 10.000 Da, o de 2.000 Da a 42.000 Da, o de 2.000 Da a 31.000 Da, o de 2.000 Da a 10.000 Da, o de 3.500 Da a 45.000 Da, o de 3.500 Da a 42.000 Da, o de 3.500 Da a 31.000 Da, o de 3.500 Da a 10.000 Da. El peso molecular se determina mediante cromatografía de exclusión por tamaño como se describe en G. Fredheim. *et al.*, "Molecular weight determination of lignosulfonates by size-exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering", *J Chromatogr A.*, 942, 2002, 191-199.

50 Como se muestra en los ejemplos, se ha descubierto que un peso molecular bajo conduce a propiedades de reducción de película particularmente eficaces.

55 Por lo tanto, en general, se prefiere una combinación de un peso molecular bajo y una cantidad relativamente alta de grupos -COOR.

60 De acuerdo con una realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 100.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 4 % en peso (basándose en materia seca).

De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 100.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 8 % en peso (basándose en materia seca).

65 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 100.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 12 % en peso (basándose en materia seca).

ES 2 985 563 T3

- De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 100.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 14 % en peso (basándose en materia seca).
- 5 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 50.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 4 % en peso (basándose en materia seca).
- De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 50.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 8 % en peso (basándose en materia seca).
- 10 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 50.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 12 % en peso (basándose en materia seca).
- De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 50.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 14 % en peso (basándose en materia seca).
- 15 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 25.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 4 % en peso (basándose en materia seca).
- De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 25.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 8 % en peso (basándose en materia seca).
- 20 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 25.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 12 % en peso (basándose en materia seca).
- De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 25.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 14 % en peso (basándose en materia seca).
- 25 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 20.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 4 % en peso (basándose en materia seca).
- 30 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 20.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 8 % en peso (basándose en materia seca).
- De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 20.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 12 % en peso (basándose en materia seca).
- 35 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 20.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 14 % en peso (basándose en materia seca).
- De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 15.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 4 % en peso (basándose en materia seca).
- 40 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 15.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 8 % en peso (basándose en materia seca).
- 45 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 15.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 12 % en peso (basándose en materia seca).
- De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 15.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 14 % en peso (basándose en materia seca).
- 50 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 10.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 4 % en peso (basándose en materia seca).
- De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 10.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 8 % en peso (basándose en materia seca).
- 55 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 10.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 12 % en peso (basándose en materia seca).
- 60 De acuerdo con otra realización preferida, el derivado de lignina tiene un peso molecular inferior a 10.000 Da y comprende grupos -COOR en una cantidad superior al 14 % en peso (basándose en materia seca).
- 65 Preferentemente, el derivado de lignina tiene un peso molecular de 3.500 Da o más, en donde cada peso molecular superior a 3.500 Da divulgado anteriormente puede representar el límite superior de peso molecular. Eso significa que en el presente documento se divulgan pesos moleculares que van de 3.500 Da a un peso molecular de más de

3.500 Da, como se ha mencionado anteriormente. Por ejemplo, 10.000 Da, 15.000 Da o 20.000 Da (y así sucesivamente) pueden formar el límite superior un intervalo de este tipo.

Preferentemente, el derivado de lignina se usa en una cantidad de más de 0,02 g, preferentemente más de 0,5 g, más preferentemente más de 1,0 g, tal como 0,02-20,0 g, 0,5-5,0 g o 1,0-3,0 g, por ciclo de lavado. Se ha demostrado que estas cantidades dan como resultado rendimientos de reducción de película eficientes y al mismo tiempo permiten el uso de cantidades bastante bajas de derivado de lignina. Aumentar la cantidad del derivado de lignina por encima de estos intervalos no deteriora el rendimiento de reducción de película, pero tampoco mejora significativamente el rendimiento de reducción de película. Por lo tanto, aumentar la cantidad de derivado de lignina por encima de los intervalos citados representa simplemente un desperdicio de material sin conducir a ningún efecto beneficioso significativo.

En un **segundo aspecto**, la presente invención se refiere a una formulación de detergente para máquina lavavajillas que comprende un derivado de lignina como se describe en el presente documento.

La formulación de detergente para máquina lavavajillas puede estar en cualquier forma adecuada. Por ejemplo, la formulación de detergente para máquina lavavajillas puede estar en forma de una pastilla, un polvo, un gránulo, una pasta, un líquido o un gel.

Puesto que el derivado de lignina como se describe en el presente documento es particularmente eficaz para reducir y/o evitar depósitos durante un proceso de lavado de vajillas a máquina, no se requieren componentes reductores de película adicionales. Por lo tanto, la formulación de detergente para máquina lavavajillas puede estar libre o esencialmente libre de aditivos antiforración de película adicionales tales como polímeros aniónicos sintéticos tales como policarboxilatos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliaspartatos.

Preferentemente, el derivado de lignina está comprendido en la formulación de detergente para lavavajillas en una cantidad del 0,5-60,0 % en peso, preferentemente el 1,0-20 % en peso, más preferentemente el 2,0-15 % en peso, basándose en el peso total de la formulación de detergente de lavavajillas.

En un **tercer aspecto**, la presente invención se refiere a un método para reducir y/o evitar depósitos en un objeto, comprendiendo dicho método la etapa de poner en contacto dicho objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina con un derivado de lignina como se describe en el presente documento.

Preferentemente, la etapa de poner en contacto dicho objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina con un derivado de lignina como se define en el presente documento es una etapa de poner en contacto dicho objeto con una solución acuosa que comprende (i) iones de calcio y/o magnesio, (ii) iones carbonato y/o fosfato y/o depósitos de alimentos (grasas, etc.) y (iii) el derivado de lignina como se define en el presente documento. En estas condiciones, durante el proceso de lavado de vajillas a máquina se formarían depósitos en forma de incrustaciones de carbonato y/o fosfato si el derivado de lignina (y también otros agentes reductores de película) estuvieran ausentes.

Más preferentemente, la etapa de poner en contacto dicho objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina con un derivado de lignina como se define en el presente documento es una etapa de poner en contacto dicho objeto con una solución acuosa que comprende (i) iones de calcio y/o magnesio, (ii) iones carbonato y (iii) el derivado de lignina como se define en el presente documento.

Como ya se ha indicado en el primer aspecto, el derivado de lignina se usa preferentemente en una cantidad de 0,02-20,0 g, preferentemente 0,5-5,0 g, más preferentemente 1,0-3,0 g por ciclo de lavado.

Preferentemente, el objeto no entra en contacto con ningún otro aditivo antiforración de película tal como polímeros aniónicos sintéticos, policarboxilatos, poliacrilatos, polimetacrilatos y poliaspartatos.

Preferentemente, el objeto es una vajilla, una vajilla de mesa o una cristalería.

Como se ha descrito anteriormente, los depósitos son preferentemente incrustaciones de carbonato y/o incrustaciones de fosfato, más preferentemente, incrustaciones de carbonato.

Ejemplos

Ejemplo 1: Rendimiento de reducción de incrustaciones de lignosulfonatos de origen biológico obtenidos a partir de reducción a pulpa por sulfito

Se preparó una composición de detergente base. A esa composición se detergente base, se le añadieron diferentes lignosulfonatos de origen biológico, hidrosolubles (ejemplos de acuerdo con la invención) o, en un ejemplo comparativo, poliacrilato (ácido poliacrílico 2.000 Da; disponible en el mercado en Acros Organics, CAS: 9003-01-4), ampliamente utilizado como agente antiforración de película en composiciones de detergentes para lavavajillas. La formulación de detergente base que se usó para todos los ejemplos consiste en un mejorador de la detergencia e

ingredientes de control del pH como los que se usan habitualmente en las formulaciones de detergentes para lavavajillas automáticos. Para los fines de los presentes ejemplos, con el fin de para evaluar el rendimiento, se ajustó la dureza (es decir, contenido de calcio y magnesio) del agua de lavado significativamente más alta que la que se encontraría en cualquier aplicación de lavado de vajillas para el consumidor y se seleccionó para proporcionar condiciones muy duras que dan como resultado una película significativa en solo 2 ciclos.

Condiciones experimentales:

Detergente base

La composición del detergente base fue la siguiente: 10 g de Na₂CO₃; 5 g de citrato de sodio; 4 g de silicato de sodio; 1 g de lejía.

Agente antiformación de película

En los ejemplos de acuerdo con la invención, se sometió a ensayo una diversidad de polímeros de lignosulfonato. Los lignosulfonatos se produjeron en diversas condiciones de reducción a pulpa por sulfito, de diversas fuentes de maderas duras (olmo, cerezo) y blandas (abeto de Douglas, abeto noruego) con diversos tratamientos posteriores a la reducción a pulpa por sulfito, proporcionando una gama de PM y contenido de -COOH.

En el ejemplo comparativo, se usó ácido poliacrílico de 2.000 Da (Acras Organics) como agente antiformación de película.

Cantidad de lignosulfonato utilizada por ciclo de lavado

4 g

Dureza del agua

Se usó una dureza total de 1400 ppm, expresada como CaCO₃ con una relación Ca:Mg de 4:1, añadida como sales cloruro.

Suciedad

40 g de margarina + 10 g de leche en polvo (untada en la puerta del lavavajillas).

Lavavajillas

Lavavajillas Miele G7883.

Vajilla

En la sección superior del lavavajillas se distribuyeron 6 x vasos de precipitados de laboratorio de vidrio de 250 ml.

Número de ciclos

2

Procedimiento

Se examinó la formación de película en los vasos de precipitados después del lavado en las condiciones anteriores. Dependiendo de la cantidad de película en los vasos de precipitados, se dio una puntuación comparativa al rendimiento del aditivo antiformación de película (rendimiento bajo, medio y alto). La Figura 2 muestra el grado de reducción de la película en los vasos de precipitados cuando se usa el detergente base con los diferentes lignosulfonatos y los aditivos antiformación de película de poliacrilato, en comparación con la película acumulada a partir del detergente base sin aditivo antiformación de película.

La Tabla 1 y la Figura 3 muestran el rendimiento antiformación de película de los diversos polímeros de lignosulfonato con respecto al contenido de -COOH y el peso molecular (PM).

Tabla 1				
Muestra de lignosulfonato	PM (kDa)	Cantidad de grupos -COOH (peso/basándose en materia seca)	Grado de sulfonación (peso/azufre orgánico)	Rendimiento

ES 2 985 563 T3

			basándose en materia seca)	
LS1	43	9	6	bajo
LS2	87	10	5,8	bajo
LS3	32	6	8	medio
LS4	39	12	4	medio
LS5	7	10	4,6	medio
LS6	3,6	20	1,2	alto
LS7	14	15	6	alto
LS8	5,5	15,5	1,5	alto

Puede observarse claramente que los lignosulfonatos que se descubrió que tenían el mejor rendimiento antiformación de película se caracterizan por un alto contenido en -COOR y un peso molecular comparativamente bajo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un derivado de lignina para reducir y/o evitar depósitos en un objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina, en donde el derivado de lignina comprende grupos -COOR y grupos sulfonato, en donde R es un catión, preferentemente un ion amonio, hidrógeno, un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo, o cualquier mezcla de los mismos, en donde los átomos de carbono de dichos grupos -COOR ya estaban contenidos en la lignina nativa de la que deriva el derivado de lignina.
- 10 2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el derivado de lignina se obtiene por medio del tratamiento de lignina nativa en una etapa de reducción a pulpa por sulfito, en donde dicha etapa de reducción a pulpa por sulfito va seguida opcionalmente de una o más etapas de funcionalización posteriores a la reducción a pulpa, para disminuir el peso molecular y/o para aumentar la cantidad de grupos -COOR, en donde preferentemente las una o más etapas de disminuir el peso molecular y/o aumentar la cantidad de grupos -COOR es al menos una etapa de oxidación.
- 15 3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el derivado de lignina se obtiene tratando el lignosulfonato obtenido a partir de la reducción a pulpa por sulfito en una etapa de oxidación posterior a la reducción a pulpa.
- 20 4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el derivado de lignina es lignina sulfonada obtenida a partir de la reducción a pulpa por sulfito de lignina nativa o a partir del tratamiento con sulfito de lignina Kraft.
- 25 5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde el derivado de lignina no contiene grupos sulfonato ni grupos -COOR distintos de los derivados del proceso de reducción a pulpa por sulfito.
- 30 6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el derivado de lignina no contiene grupos sulfonato aromáticos.
- 35 7. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los grupos sulfonato no derivan de una reacción con ácido clorosulfónico y/o, en donde los grupos -COOR no derivan de una reacción con ácido cloroacético, preferentemente en donde los grupos sulfonato no derivan de una reacción con ácido clorosulfónico y los grupos -COOR no derivan de una reacción con ácido cloroacético.
- 40 8. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los grupos -COOR no se forman funcionalizando lignina o un derivado de lignina, tal como lignosulfonato o lignina Kraft, con una molécula que contiene grupos -COOR, tal como ácido cloroacético.
- 45 9. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el derivado de lignina se prepara sulfonando, preferentemente mediante tratamiento con sulfito, lignina modificada químicamente obtenida a partir de un proceso de reducción a pulpa Kraft.
- 50 10. Una formulación de detergente para máquina lavavajillas que comprende un derivado de lignina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 55 11. La formulación de detergente para máquina lavavajillas de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la formulación de detergente para máquina lavavajillas está exenta de otros aditivos antiformación de película tales como polímeros aniónicos sintéticos, policarboxilatos, poliacrilatos, polimetacrilatos y poliaspartatos.
- 60 12. La formulación de detergente para máquina lavavajillas de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en donde el derivado de lignina está comprendido en la formulación de detergente para lavavajillas en una cantidad del 0,5-60,0 % en peso, preferentemente 1,0-20 % en peso, más preferentemente 2,0-15 % en peso, basándose en el peso total de la formulación de detergente de lavavajillas.
- 65 13. Un método para reducir y/o evitar depósitos en un objeto, comprendiendo dicho método la etapa de poner en contacto dicho objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina con un derivado de lignina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 70 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la etapa de poner en contacto dicho objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina con un derivado de lignina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 es una etapa de poner en contacto dicho objeto con una solución acuosa que comprende (i) iones calcio y/o magnesio, (ii) iones carbonato y/o fosfato, y (iii) el derivado de lignina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 75 15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la etapa de poner en contacto dicho objeto durante un proceso de lavado de vajillas a máquina con un derivado de lignina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 es una etapa de poner en contacto dicho objeto con una solución acuosa que comprende (i) iones calcio y/o magnesio, (ii) iones carbonato, y (iii) el derivado de lignina como se define en una cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 9.

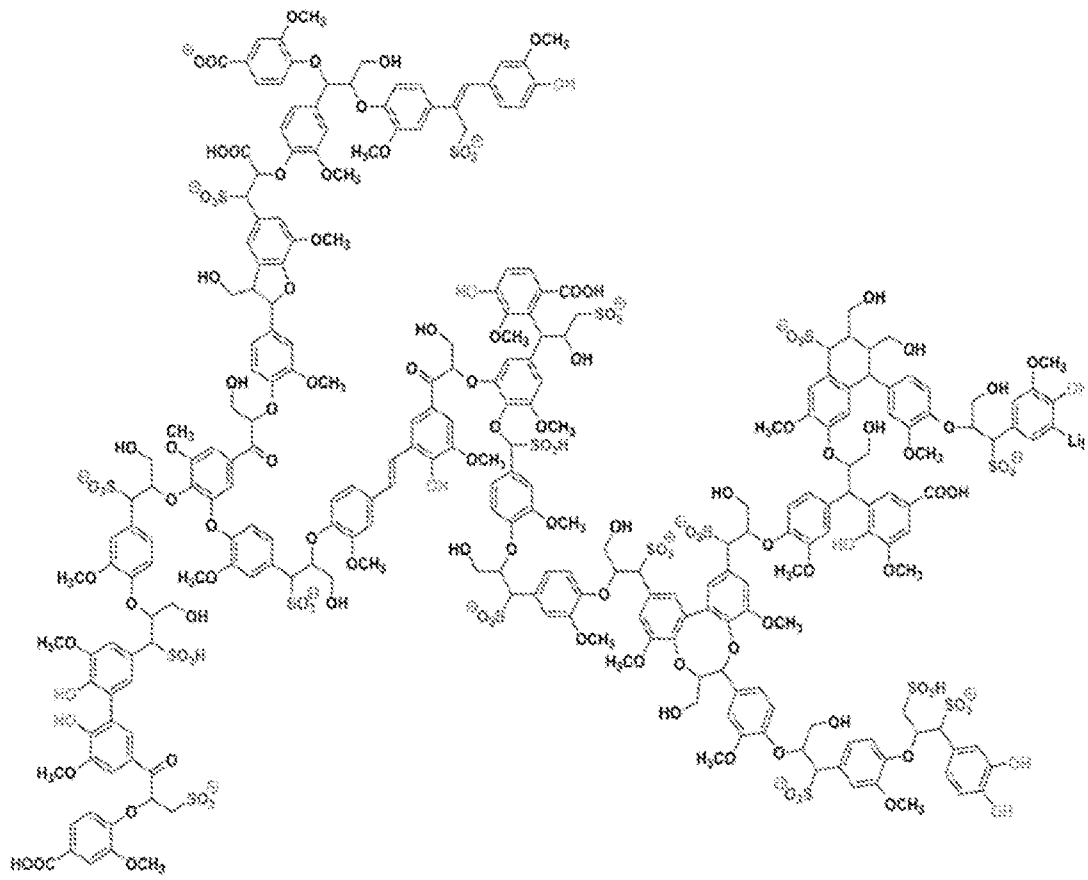


FIG. 1

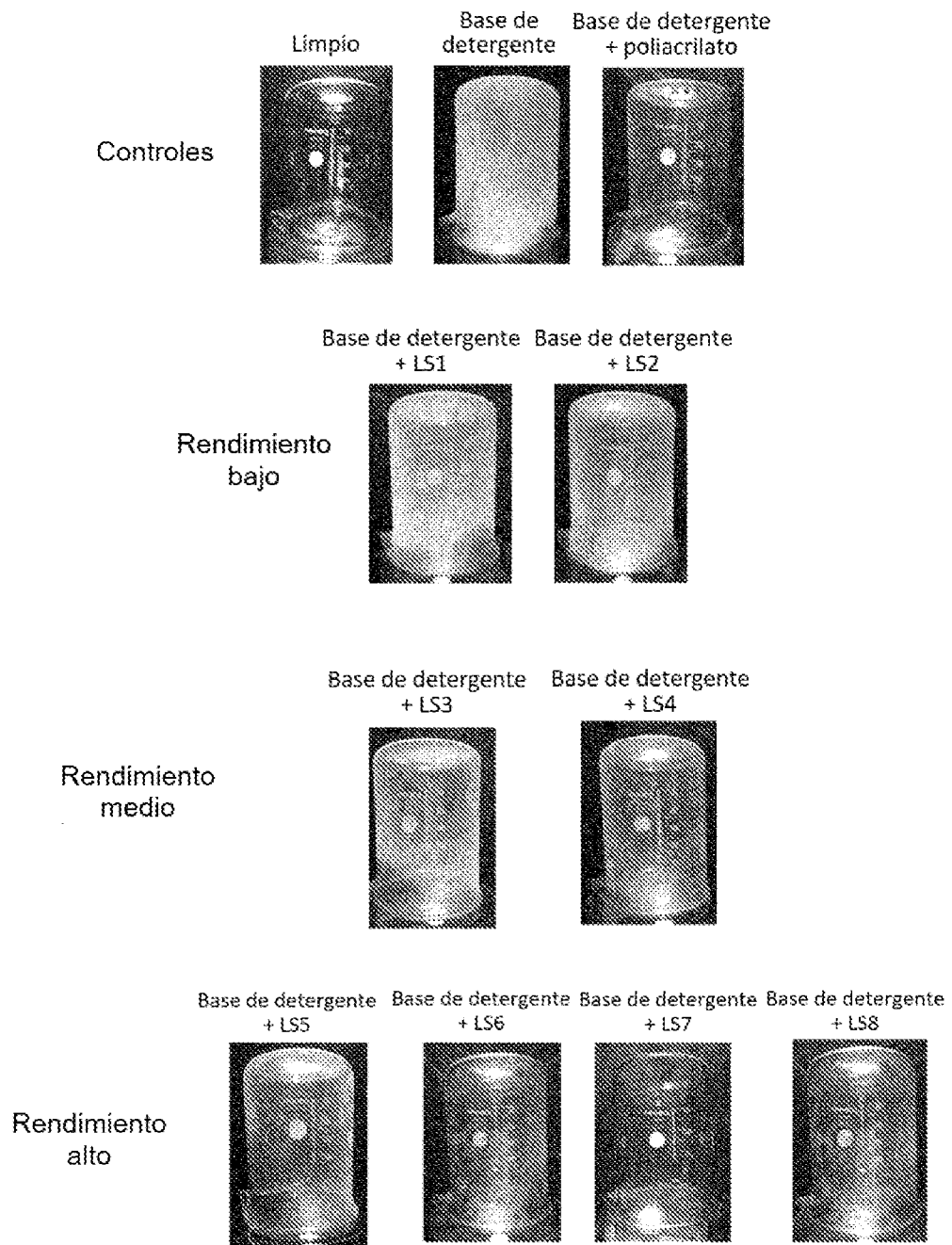


FIG. 2

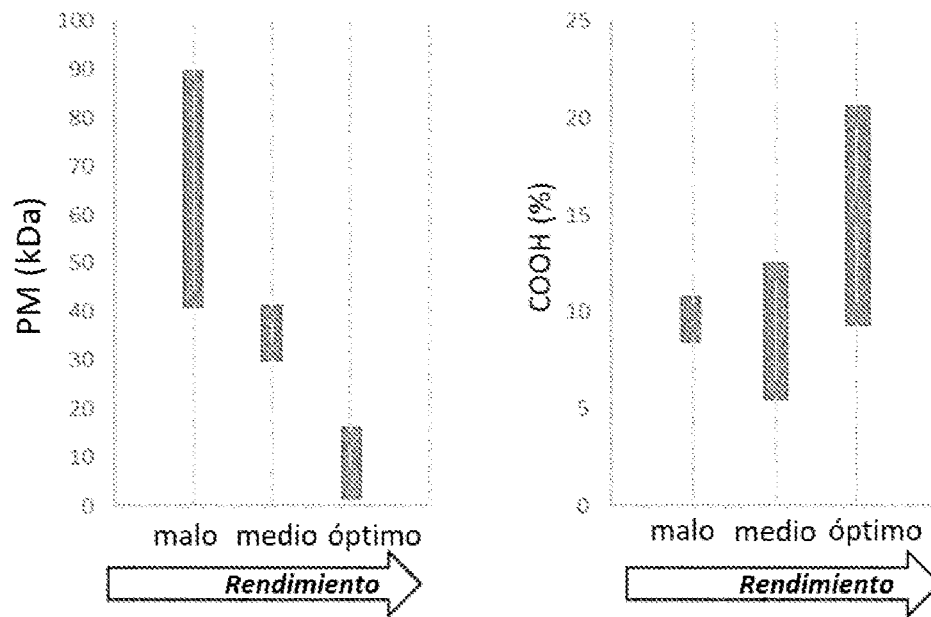


FIG. 3