



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 181**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/06 (2006.01)

C11D 3/08 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03755203 .1**

96 Fecha de presentación : **26.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1507844**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2005**

54

Título: **Utilización de un copolímero anfótero en una composición de lavado de la vajilla a máquina.**

30

Prioridad: **27.05.2002 FR 02 06434**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2011

73

Titular/es: **Rhodia Chimie**
26, quai Alphonse Le Gallo
92512 Boulogne Billancourt Cédex, FR

72

Inventor/es: **Aubay, Eric y**
Embleton, Garry

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 362 181 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

Utilización de un copolímero anfótero en una composición de lavado de la vajilla a máquina.

5 La presente invención tiene como objetivo la utilización en una composición "dos en uno" o "tres en uno" para el lavado y aclarado de la vajilla a máquina, de un copolímero anfótero hidrosoluble o hidrodispersable como agente anti-redeposición de la suciedad ("*soil repellent agent*"). Igualmente tiene como objetivo, como producto industrial nuevo, una preformulación sólida, principalmente en forma de granulados, que comprende dicho polímero anfótero adsorbido y/o absorbido sobre un soporte inorgánico sólido hidrosoluble, así como la utilización, en una composición "dos en uno" o "tres en uno" para el lavado y aclarado de la vajilla a máquina, de dicha preformulación como agente anti-redeposición de la suciedad ("*soil repellent agent*").

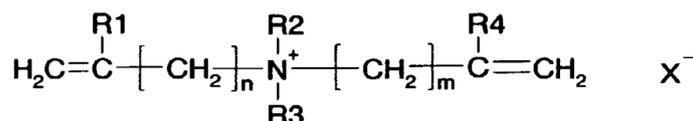
10 En la solicitud WO 01/5921, depositada en nombre de la Solicitante, se ha propuesto la utilización, en las composiciones para el tratamiento de superficies duras, de copolímeros anfóteros hidrosolubles o hidrodispersables derivados de al menos un monómero catiónico de la familia del cloruro de dialildimetilamonio (abreviado generalmente como DADMAC por sus iniciales en inglés: diallyldimethylammonium chloride), al menos un monómero aniónico (principalmente, ácido acrílico) y opcionalmente al menos un monómero no iónico, para conferir a la superficie tratada propiedades de hidrofiliación. Las composiciones descritas están destinadas al lavado o al aclarado de la vajilla a máquina o a mano, a la limpieza de cristales, cerámicas (cuartos de baño, lavabos, retretes), paredes de ducha y carrocerías de automóvil. Estas composiciones confieren particularmente a las superficies tratadas propiedades antiderrame, antivaho, antimanchas o antitrazas permanentes; por propiedades antitrazas o antimanchas permanentes se entiende que la superficie tratada conserva estas propiedades a lo largo del tiempo, incluido después de los contactos posteriores con el agua, sea agua de lluvia, agua de la red de distribución o agua de aclarado con productos de aclarado añadidos o no. Se trata por lo tanto de evitar esencialmente las manchas o las trazas de agua y de cal.

Se ha comprobado que la utilización de estos copolímeros en composiciones de lavado y aclarado para la limpieza de la vajilla a máquina no permitía siempre resolver los problemas de redeposición de la suciedad.

25 La Solicitante ha encontrado ahora que una elección juiciosa de relación de cargas permitía la utilización de copolímeros anfóteros a base de DADMAC como agente anti-redeposición de la suciedad en las composiciones denominadas "dos en uno" (lavado y aclarado) o "tres en uno" (suavizante, lavado y aclarado) para el lavado a máquina de la vajilla.

30 Un primer objetivo de la invención consiste en la utilización, en una composición de lavado y aclarado "dos en uno" ("*two in one*") o "tres en uno" ("*three in one*") para la limpieza de la vajilla a máquina, de un copolímero anfótero hidrosoluble o hidrodispersable que comprende, en forma de unidades polimerizadas:

* (a) al menos un compuesto monómero de fórmula general I:



en la que:

35 - R₁ y R₄ representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado;

- R₂ y R₃ representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo en los que el grupo alquilo es una cadena C₁-C₆, lineal o ramificada, preferentemente un grupo metilo;

- n y m son números enteros comprendidos entre 1 y 3;

40 - X representa un contraión compatible con el carácter hidrosoluble o hidrodispersable del polímero;

* (b) al menos un monómero hidrófilo que lleva un grupo funcional con carácter ácido copolimerizable con (a) y susceptible de ionizarse en el medio de aplicación,

* (c) opcionalmente al menos un compuesto monomérico hidrófilo con insaturación etilénica de carga neutro que lleva uno o varios grupos hidrófilos, copolimerizable con (a) y (b),

45 en el que la relación molar a/b está comprendida entre 15/65 y menos de 50/50, preferentemente entre 25/75 y 45/55,

como agente anti-redeposición de la suciedad ("*soil repellent agent*").

De forma preferida,

- R₁ representa hidrógeno,
- R₂ representa metilo,
- R₃ representa metilo,
- 5 • R₄ representa hidrógeno, y
- m y n son iguales a 1.

El "ión X" se elige ventajosamente entre los iones halogenuros (cloruro, ...), sulfato, hidrosulfato, fosfato, citrato, formato y acetato.

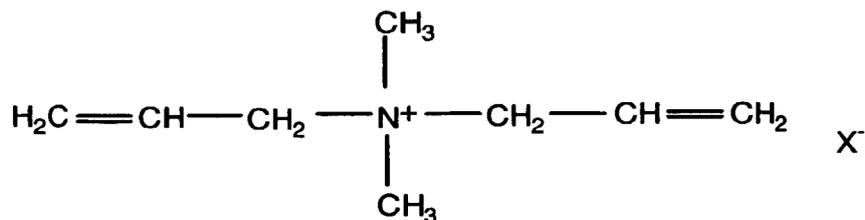
- 10 El copolímero según la invención presenta ventajosamente una masa molecular de al menos 1.000, ventajosamente de al menos 10.000; puede ir preferentemente de 50.000 a 500.000.

Salvo indicaciones contrarias, cuando se habla de masa molecular, se trata de la masa molecular en peso, expresada en g/mol.

Ésta se puede determinar por cromatografía de permeación de gel acuoso (GPC) o por medida de la viscosidad intrínseca en una disolución 1N de NaNO₃ a 30°C.

- 15 El copolímero es preferentemente aleatorio.

De forma preferente, el monómero (a) tiene la siguiente estructura:



siendo X⁻ tal como se ha definido anteriormente.

- 20 Un monómero particularmente preferido es el de la fórmula anterior en la que X⁻ representa Cl⁻, denominado DADMAC.

Los monómeros (b) son ventajosamente ácidos carboxílicos, sulfónicos, sulfúricos, fosfónicos o fosfóricos de C₃-C₈ con insaturación monoetilénica e hidrosolubles, sus anhídridos y sus sales hidrosolubles.

- 25 Entre los monómeros (b) preferidos, se pueden citar los ácidos carboxílicos como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido α-etacrílico, el ácido β,β-dimetilacrílico, el ácido metilonomalónico, el ácido vinilacético, el ácido alquilacético, el ácido etilidiacético, el ácido propilidiacético, el ácido crotonico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido mesacónico, la N-metacril-alanina, la N-acriloil-hidroxi-glicina y sus sales de metal alcalino y de amonio.

- 30 Entre los monómeros (c), se pueden citar la acrilamida, el alcohol vinílico, los ésteres de alquilo de C₁-C₄ del ácido acrílico y del ácido metacrílico, los ésteres de hidroxialquilo de C₁-C₄ del ácido acrílico y del ácido metacrílico, principalmente el acrilato y el metacrilato de etilenglicol y de propilenglicol, los ésteres polialcoxilados del ácido acrílico y del ácido metacrílico, principalmente los ésteres de polietilenglicol y de polipropilenglicol.

La tasa de los monómeros (c) está comprendida ventajosamente entre 0 y 50%, preferentemente entre 0 y 30% molar.

Los copolímeros siguientes son particularmente preferidos:

- 35
- copolímeros de DADMAC/ácido acrílico;
 - copolímeros de DADMAC/ácido maléico;
 - copolímeros de DADMAC/ácido itacónico;

estando comprendida la relación molar DADMAC/monómero ácido entre 15/85 y menos de 50/50, preferentemente entre 25/75 y 45/55,

Los copolímeros muy preferentes son los copolímeros de DADMAC/ácido acrílico cuya relación molar está entre 15/85 y menos de 50/50, preferentemente entre 25/75 y 45/55.

5 La composición de lavado y aclarado "dos en uno" o "tres en uno" según la invención comprende al menos un copolímero tal como se ha descrito anteriormente con un contenido comprendido entre 0,01% y 10%, preferentemente entre 0,02% y 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición según la invención comprende generalmente al menos un agente tensioactivo. Este es ventajosamente no iónico y/o aniónico y/o anfótero; preferentemente se trata de un agente tensioactivo no iónico.

10 Entre los agentes tensioactivos no iónicos se pueden citar particularmente los condensados de óxido de alquileo, principalmente de óxido de etileno y opcionalmente de propileno con alcoholes, polioles, alquilfenoles, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos y amins grasas; las amins-óxidos, los derivados de azúcar, tales como los alquilpoliglicósidos o los ésteres de ácidos grasos y de azúcares, principalmente el monopalmitato de sacarosa; los óxidos de fosfina terciaria de cadena larga; los dialquilsulfóxidos; los copolímeros de secuencias de polioxietileno y de polioxipropileno; los ésteres de sorbitano polialcoxilados; los ésteres grasos de sorbitano, los poli(óxido de etileno) y amidas de ácidos grasos modificados de forma que le confieran un carácter hidrófobo (por ejemplo, las mono- y di-etanolamidas de ácidos grasos que contienen de 10 a 18 átomos de carbono).

Principalmente se pueden citar:

- los ácidos carboxílicos alifáticos de C₈-C₁₈ polioxoalquilizados que contienen de 2 a 50 restos de oxialquileo (oxietileno y/u oxipropileno), en particular los de C₁₂ (media) o de C₁₈ (media)
- 20 - los alcoholes alifáticos de C₈-C₁₈ polioxoalquilizados que contienen de 2 a 50 restos de oxialquileo (oxietileno y/o oxipropileno), en particular los de C₁₂ (media) o de C₁₈ (media); se pueden mencionar Antarox B12DF, Antarox FM33, Antarox FM63, Antarox V74 de Rhodia, Plurafac LF 400, Plurafac LF 220 de BASF, Rhodasurf ID 060, Rhodasurf ID 070, Rhodasurf LA 42 de Rhodia y Synperonic A5, A7, A9 de ICI.

Entre los agentes tensioactivos anfóteros, se pueden mencionar los iminopropionatos de alquilo o iminopropionatos de sodio, como Mirataine H2C HA y Mirataine JC HA de Rhodia.

25 Los agentes tensioactivos pueden estar presentes a razón de 0,1 a 20%, preferentemente de 0,2 a 10% en peso.

Ventajosamente, la relación ponderal copolímero de fórmula general (I)/agente tensioactivo está comprendida entre 1/2 y 1/100, ventajosamente entre 1/5 y 1/50.

En la parte siguiente, salvo que se indique lo contrario, las proporciones indicadas son en peso.

30 Entre los distintos aditivos usuales que forman parte de la formulación de las composiciones detergentes para el lavado a máquina lavavajillas se pueden mencionar:

♦ adyuvantes ("*builders*") o coadyuvantes ("*cobuilders*") (adyuvantes de detergencia que mejoran las propiedades superficiales de los tensioactivos) orgánicos del tipo:

• fosfonatos orgánicos y aminofosfonatos hidrosolubles tales como:

- . etano 1 -hidroxi-1,1-difosfonatos,
- 35 . aminotri(metilen difosfonato)
- . vinildifosfonatos
- . sales de oligómeros o polímeros del ácido vinilfosfónico o vinildifosfónico
- . sales de co-oligómeros o copolímeros aleatorios del ácido vinilfosfónico o vinildifosfónico y del ácido acrílico y/o del anhídrido maleico y/o del ácido vinilsulfónico y/o del ácido acrilamidometilpropanosulfónico
- 40 . sales de los ácidos policarboxílicos fosfonados
- . poliacrilatos con terminación(ones) de fosfonato
- . sales de cotelómeros del ácido vinilfosfónico o vinildifosfónico y del ácido acrílico

como los de la gama BRIQUEST® o MIRAPOL A300 o 400 de RHODIA (a razón de 0 a 2% del peso total de la composición detergente expresada en materia seca);

- ácidos policarboxílicos o sus sales hidrosolubles y las sales hidrosolubles de los polímeros carboxílicos, tales como:
 - . éteres de policarboxilatos o hidroxipolicarboxilatos
 - . ácidos poliacéticos o sus sales (ácido nitroacético, ácido N,N-dicarboximetil-2-aminopentano dioico, ácido etilendiamino-tetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, etilendiamino-tetraacetatos, nitrilotriacetatos, N-(2 hidroxietil)-nitrilodiacetatos), (a razón de 0 a 10% del peso total de la composición detergente expresado en materia seca);
 - . sales de los ácidos alquil C₅-C₂₀-succínicos
 - . ésteres poliacetales carboxílicos
 - . sales de ácidos poliaspárticos o poliglutámicos
 - . ácido cítrico, ácido glucónico o ácido tártrico o sus sales (a razón de 0 a 10% del peso total de la composición detergente expresado en materia seca en el caso de una composición para lavavajillas);
- copolímeros de ácido acrílico y anhídrido maleico o de los homopolímeros de ácido acrílico, tales como Rhodoline DP 226 35 de Rhodia y Sokalan CP5 de BASF (a razón de 0 a 10% del peso total de dicha composición detergente expresada en materia seca);
- ♦ adyuvantes ("builders") (adyuvantes de detergencia que mejoran las propiedades superficiales de los tensioactivos) minerales del tipo:
 - polifosfatos de metales alcalinos, de amonio o de alcanolaminas, tales como el RHODIAPHOS HD7 comercializado por la sociedad RHODIA, (a razón de 0 a 70% del peso total de la composición detergente expresado en materia seca);
 - pirofosfatos de metales alcalinos
 - silicatos de metales alcalinos, pudiendo ir la relación SiO₂/M₂O de 1 a 4, preferentemente de 1,5 a 3,5, muy particularmente de 1,7 a 2,8; se puede tratar de silicatos amorfos o de silicatos laminares como las fases α-, β-, γ- y δ- del Na₂Si₂O₅, comercializadas con las referencias NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 y NaSKS-6 por CLARIAN;
 - boratos, carbonatos, bicarbonatos, sesquicarbonatos alcalinos o alcalinotérreos (pudiendo ir en cantidad hasta 50% aproximadamente del peso total de dicha composición detergente expresado en materia seca);
 - cogranulados de silicatos hidratados de metales alcalinos, pudiendo ir la relación SiO₂/M₂O de 1,5 a 3,5, y carbonatos de metales alcalinos (de sodio o de potasio); se pueden citar en particular los cogranulados en los que el contenido ponderal de agua asociada con el silicato con respecto al silicato seco es de menos de 33/100, pudiendo ir la relación ponderal entre el silicato y el carbonato de 5/95 a 45/55, preferentemente de 15/85 a 35/65, tales como los descritos en los documentos EP-A-488868 y EP-A-561656, como el NABION 15 comercializado por la sociedad RHODIA;
- pudiendo representar la cantidad total de adyuvantes de detergencia ("builders"), orgánicos y/o minerales, hasta 90% del peso total de dicha composición detergente expresado en peso de materia seca);
- ♦ agentes de blanqueo del tipo perboratos, percarbonatos asociados o no con activadores de blanqueo acetilados como la N,N,N',N'-tetraacetil-etilendiamina (TAED) o productos clorados del tipo cloroisocianuratos, o productos clorados del tipo hipocloritos de metales alcalinos, (a razón de 0 a 30% del peso total de dicha composición detergente expresado en materia seca en el caso de una composición lavavajillas);
- ♦ agentes de relleno de tipo sulfato de sodio o cloruro de sodio, a razón de 0 a 50% del peso total de dicha composición expresado en materia seca;
- ♦ catalizadores de blanqueamiento que contengan un metal de transición, principalmente complejos de hierro, manganeso y cobalto, como los del tipo [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂](PF₆)₂, [Fe^{II}(MeN₄py)(MeCN)](ClO₄)₂, y [(Co^{III})(NH₃)₅(OAc)](OAc)₂, descritos en los documentos US-A-4.728.455, 5.114.606, 5.280.117, EP-A-909809, US-A-5.559.261, WO 96/23859, 96/23860 y 96/23861;
- ♦ otros aditivos diversos como los agentes que influyen en el pH de la composición detergente, principalmente aditivos basificantes solubles en el medio de lavado, o enzimas o perfumes, colorantes o agentes inhibidores de la corrosión de los metales;

Una composición de lavado y aclarado "3 en 1" se diferencia de una composición de lavado y aclarado "2 en 1" principalmente por una concentración más elevada de adyuvantes de detergencia orgánicos y de tripolifosfato de sodio. De forma preferente, una composición de lavado y aclarado "3 en 1" comprende

- más de 40% de tripolifosfato de sodio
- 5 • más de 1% de al menos un fosfonato orgánico o aminofosfonato hidrosoluble
- al menos 2% de adyuvantes de detergencia orgánicos polímeros o copolímeros acrílicos.

La composición de lavado y aclarado "dos-en-uno" o "tres-en-uno", se puede presentar en forma líquida, de gel, de polvo compacto o no; de forma preferente, se presenta en forma de pastilla de una capa o de varias capas.

- 10 Un modo de realización particularmente interesante consiste la utilización, según la invención, de dichos copolímeros anfóteros hidrosolubles o hidrodispersables en forma de una preformulación sólida, principalmente en forma de granulados, que comprenden dicho copolímero anfótero adsorbido y/o absorbido sobre un soporte inorgánico sólido hidrosoluble.

- 15 Un segundo objetivo de la invención consiste, como producto industrial nuevo, en una preformulación sólida seca destinada a una composición "dos en uno" o "tres en uno" para lavado y aclarado en máquina automática para lavar la vajilla, consistiendo dicha preformulación esencialmente en una disolución o una dispersión de dicho copolímero anfótero adsorbido y/o absorbido sobre un soporte sólido particular de al menos un material inorgánico hidrosoluble.

Entre los soportes inorgánicos hidrosolubles, se pueden mencionar los sulfatos, tripolifosfatos, carbonatos, bicarbonatos y sesquicarbonatos de metales alcalinos, preferentemente de sodio.

- 20 De forma totalmente preferencial, dicho soporte es tripolifosfato de sodio, preferentemente en forma anhidra, obtenido por atomización.

La relación ponderal, expresada en seco, copolímero anfótero/soporte inorgánico es de 5/95 a 50/50, preferentemente de 10/90 a 30/70.

De forma preferente dicha preformulación se presenta en forma de cogranulados que tienen un diámetro mediano de 250 a 1000 μm (medido en forma de granulometría por tamizado).

- 25 Dicha preformulación se puede obtener por granulación del material de soporte en forma particular mediante una disolución o una dispersión acuosa del copolímero anfótero, presentando dicha disolución o dispersión un extracto seco de 10 a 40%, preferentemente de 15 a 35%. El material de soporte en forma particular puede presentar un diámetro mediano de 150 a 700 μm .

- 30 La operación de granulación se puede realizar de una forma conocida mediante un aparato de granulación, tal como un tambor, plato, lecho fluidizado, etc.

Si es necesario, los cogranulados obtenidos se secan, principalmente en lecho fluidizado, para mejorar su colabilidad.

Dicha preformulación puede además contener otros constituyentes, principalmente agentes tensioactivos no iónicos y los coadyuvantes de detergencia orgánicos mencionados anteriormente.

- 35 Un tercer objetivo de la invención consiste en un procedimiento para mejorar las propiedades anti-redeposición de la suciedad de una composición de lavado y aclarado "dos en uno" o "tres en uno" para la limpieza de la vajilla a máquina, por adición a dicha composición de una cantidad eficaz de al menos un copolímero anfótero hidrosoluble o hidrodispersable descrito anteriormente o de una preformulación tal como se ha descrito anteriormente.

- 40 Las cantidades de copolímero anfótero, así como la naturaleza y las cantidades de los otros aditivos opcionalmente presentes ya han sido mencionados anteriormente.

Otro objetivo de la invención consiste, como producto industrial nuevo, en una formulación de lavado y aclarado "2 en 1" o "3 en 1" para la limpieza de la vajilla en lavavajillas, particularmente con buenas prestaciones, que comprende:

- al menos 20%, preferentemente 25 a 60% en peso de tripolifosfato de sodio,
- 45 - un silicato de sodio de relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ que va de 1 a 4, preferentemente de 1,5 a 3,5, muy particularmente de 1,7 a 2,8, en cantidad inferior a 10%, muy particularmente inferior a 5%, más particularmente en una cantidad que va de 1 a menos de 5% en peso,

- de 0,02 a 0,5% en peso del copolímero anfótero descrito anteriormente,

- de 0,1 a 20%, preferentemente de 0,2 a 10%, muy particularmente de 0,2 a 5% en peso de agente tensioactivo no iónico.

Los porcentajes mencionados anteriormente se expresan con respecto a la materia seca.

- 5 De forma preferente, el silicato de sodio es un cogranulado de silicato de sodio hidratado de relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ que puede ir de 1,5 a 3,5, y de carbonato de sodio, pudiendo ir la relación ponderal entre el silicato y el carbonato de 5/95 a 45/55, preferentemente de 15/85 a 35/65, como el NABION 15 comercializado por Rhodia.2

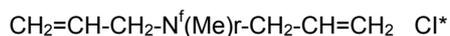
Dicha formulación "2 en 1" o "3 en 1" puede comprender además aditivos comunes en las composiciones para lavavajillas, tales como los descritos anteriormente y según las cantidades ya mencionadas anteriormente.

- 10 Los ejemplos siguientes se dan de forma ilustrativa.

Las abreviaturas dadas tienen los significados siguientes:

*AA: ácido acrílico

*DADMAC: cloruro de dimetildialilamonio



- 15 *MAPTAC: cloruro de (metacrilamidopropil)trimetilamonio



*DiQUAT: monómero catiónico de fórmula



*STPP: tripolifosfato de sodio

- 20 Protocolo del ensayo de anti-redeposición de la suciedad

La formulación para el lavado y aclarado se utiliza en la máquina lavavajillas mediante la introducción en el compartimento de la máquina previsto para este efecto.

De esta forma se utilizan 20 g de polvo detergente clásico que contiene 0,1% o 0,2% del polímero que se va a ensayar.

- 25 El ensayo se realiza con 10 vasos dispuestos regularmente en la máquina.

Se introducen en el lavavajillas 40 g de "suciedad".

La suciedad usada es una mezcla de salsa salada (50%), Ketchup (5%), mayonesa (10%), leche (25%) y nata fresca (10%).

Se realizan tres ciclos sucesivos a 65°C en las mismas condiciones.

- 30 Una vez secos, los vasos se evalúan (criterios de transparencia, brillo y ausencia de trazas) por un panel de 15 personas formadas que puntúan entre -10 y +10 según el siguiente baremo:

-10: depósito de suciedad, velo blanco o trazas de suciedad mucho más visibles que sobre el control

-5: depósito de suciedad, velo blanco o trazas de suciedad más visibles que sobre el control

0: detergente en polvo clásico sin polímero (control): velo blanco y trazas de suciedad bien visibles

- 35 +3: de 12 a 24 trazas de suciedad, velo blanco

+5: de 4 a 12 trazas de suciedad, velo blanco ligero

+7 menos trazas de suciedad, velo blanco muy ligero

+10 vaso limpio, sin trazas de suciedad ni velo blanco

Polímeros ensayados:

- AA/DADMAC con un reparto molar de 85/15
- AA/DADMAC con un reparto molar de 70/30
- AA/DADMAC con un reparto molar de 60/40
- 5 - AA/DADMAC con un reparto molar de 50/50
- AA/DADMAC con un reparto molar de 60/40
- AA/DADMAC con un reparto molar de 60/40

Ejemplo 1: Fórmula en polvo o pastilla "3 en 1"

El ensayo se realiza con agua dura (40°TH), sin sales de aclarado ni sal regenerante.

10 La formulación ensayada es la siguiente:

	NABION 15 (adyuvante de detergencia, co-granulado carbonato/silicato de sodio)	25%
	Rhodiaphos HD7 (STPP)	52%
	Antarox B12 DF (tensoactivo no iónico, desespumante)	0,9%
	Antarox B79R (tensoactivo no iónico)	0,9%
15	Briquest 543-25S (fosfonatos)	1,1%
	Perborato monohidratado (agente de blanqueo)	8%
	TAED (catalizador del agente de blanqueo)	2%
	Rhodoline DP 226 35 (adyuvante de detergencia polimérico)	2%
	Amilasa (enzima)	1,3%
20	Proteasa (enzima)	0,7%
	Polímero de ensayo	0,2%
	Na ₂ SO ₄	5,9%

La formulación está bien en forma de polvo o bien en forma de pastilla de 44 mm de diámetro y 1 cm de grosor, obtenida por compactación de 20 g de polvo a una presión de 2 Mpa.

25 Los resultados son los siguientes:

AA/DADMAC 85/15	AA/DADMAC 60/40	AA/DADMAC 50/50	AA/DADMAC 60/40	AA/DADMAC 60/40	Control sin polímero
+6	+9	+4	+2	+2	0

30 Se observa un beneficio real anti-redeposición de la suciedad y aclarado aportados por la presencia de 0,2% de copolímeros AA/DADMAC con una relación molar de 85/15 y 60/40, con respecto al control, así como con respecto a los copolímeros AA/DIQUAT con una relación molar de 60/40 y 50/50 o AA/MAPTAC con una relación molar de 60/40.

Ejemplo 2: Fórmula en polvo o pastilla "2 en 1"

El ensayo se realiza con agua dulce (5°TH), sin sal de aclarado.

La formulación ensayada es la siguiente:

	NABION 15 (adyuvante de detergencia, co-granulado carbonato/silicato de sodio)	34%
5	Rhodiaphos HD7 (STPP)	30%
	Antarox B12 DF (tensioactivo no iónico, desespumante)	0,8%
	Antarox B79R (tensioactivo no iónico)	0,8%
	Briquest 543-45S (fosfonatos)	0,8%
	Perborato monohidratado (agente de blanqueo)	8%
10	TAED (catalizador del agente de blanqueo)	2%
	Rhodoline DP 226 35 (adyuvante de detergencia polimérico)	1,5%
	Amilasa (enzima)	1,3%
	Proteasa (enzima)	0,7%
	Na ₂ SO ₄	20%
15	Polímero de ensayo	0,1%

La formulación está bien en forma de polvo o bien en forma de pastilla de 44 mm de diámetro y 1 cm de grosor, obtenida por compactación de 20 g de polvo a una presión de 4 Mpa.

Los resultados son los siguientes:

AA/DADMAC 85/15	AA/DADMAC 60/40	AA/DADMAC 50/50	AA/DADMAC 60/40	AA/DADMAC 60/40	Control sin polímero
+5	+7	+3	+1	+1	0

20 Se observa de nuevo un beneficio real anti-redeposición de la suciedad y aclarado aportados por la presencia de 0,1% de copolímeros AA/DADMAC con una relación molar de 85/15 y 60/40, con respecto al control, así como con respecto a los copolímeros AA/DIQUAT con una relación molar de 60/40 y 50/50 o AA/MAPTAC con una relación molar de 60/40.

Ejemplo 3: Formulación "3 en 1"

25 Se realiza la operación descrita en el ejemplo 1 usando las composiciones dadas en la tabla siguiente:

Formulación		
Tensioactivo no iónico	0,9%	0,9%
STPP anhidro	50%	50%
Perborato de sodio monohidratado	8%	8%
Disilicato de sodio	14%*	3,48% **
Carbonato de sodio	6,6%	6,6% **
Sokalan CP5 (adyuvante de detergencia polimérico)	2%	2%
Fosfonato	1%	1%
TAED	2%	2%

Enzimas (proteasa + amilasa)	2%	2%
Polímero AA/DADMAC 60/40	0,1%	0,1%
Sulfato de sodio	csp 100	csp 100
Resultado del ensayo	+ 5	+9

* aportado por el silicato de sodio atomizado (80%)

** aportado por el 12% de Nabion 15

Se observa que el beneficio anti-redeposición de la suciedad y aclarado es tanto mayor cuanto menor sea el contenido de disilicato.

5 **Ejemplo 4: Formulación "3 en 1"**

Se realiza la operación descrita en el ejemplo 1 usando las composiciones dadas en la tabla siguiente:

Formulación				
Tensioactivo no iónico	1,8%	1,8%	1,8%	1,8%
STPP anhidro	52%	52%	52%	52%
Perborato de sodio monohidratado	8%	11%	8%	8%
Disilicato de sodio	3,48% **	7%*	12%*	18%*
Carbonato de sodio	6,6% **	6,6%	6,6%	6,6%
Briquest 543-25S (fosfonatos) %	1,1%	1,1%	1,1%	1,1%
Rhodoline DP 226 35 (adyuvante de detergencia polimérico) %	2%	2%	2%	2%
TAED	2%	2%	2%	2%
Enzimas (proteasa + amilasa)	2%	2%	2%	2%
Polímero AA/DADMAC 70/30	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Sulfato de sodio	csp 100	csp 100	csp 100	csp 100
Resultado del ensayo	+9	+ 8	5	+3

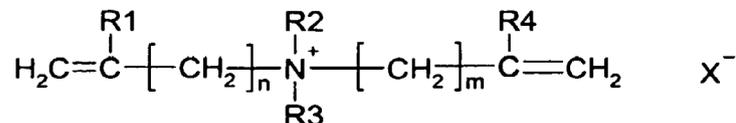
* aportado por el silicato de sodio atomizado (80%)

** aportado por el 12% de Nabion 15

Se observa que el beneficio anti-redeposición de la suciedad y aclarado es tanto mayor cuanto menor sea el contenido de disilicato.

REIVINDICACIONES

1. Utilización en una composición de lavado y aclarado "dos en uno" o "tres en uno" para la limpieza de la vajilla a máquina, de un copolímero anfótero hidrosoluble o hidrodispersable que comprende, en forma de unidades polimerizadas:



5 en la que:

* (a) al menos un compuesto monómero de fórmula general I:

- R₁ y R₄ representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado;

10 - R₂ y R₃ representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo en los que el grupo alquilo es una cadena C₁-C₆, lineal o ramificada, preferentemente un grupo metilo;

- n y m son números enteros comprendidos entre 1 y 3;

- X representa un contraión compatible con el carácter hidrosoluble o hidrodispersable del polímero;

(b) al menos un monómero hidrófilo que lleva un grupo funcional con carácter ácido copolimerizable con (a) y susceptible de ionizarse en el medio de aplicación,

15 (c) opcionalmente al menos un compuesto monomérico hidrófilo con insaturación etilénica de carga neutra que lleva uno o varios grupos hidrófilos, copolimerizable con (a) y (b),

en el que la relación molar a/b está comprendida entre 15/85 y menos de 50/50, preferentemente entre 25/75 y 45/55,

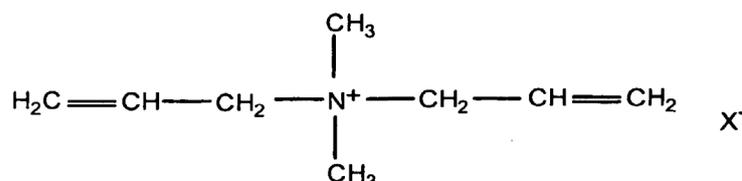
como agente anti-redeposición de la suciedad ("*soil repellent agent*").

20 2. Utilización según la reivindicación 1), caracterizada porque:

- R₁ representa hidrógeno,
- R₂ representa metilo,
- R₃ representa metilo,
- R₄ representa hidrógeno, y
- m y n son iguales a 1.

25 3. Utilización según la reivindicación 1) o 2), caracterizada porque el ión X⁻ se elige entre los iones halogenuros, preferentemente cloruro, sulfato, hidrosulfato, fosfato, citrato, formiato y acetato.

4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizada porque el monómero (a) es el DADMAC con la estructura siguiente:



30

en la que X⁻ representa Cl⁻.

5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4); caracterizada porque el monómero (b) se elige entre los ácidos carboxílicos, sulfónicos, sulfúricos, fosfónicos o fosfóricos de C₃-C₈ con insaturación monoetilénica e hidrosolubles, sus anhídridos y sus sales hidrosolubles.

35

6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizada porque el monómero (c) opcional se elige entre la acrilamida, el alcohol vinílico, los ésteres de alquilo de C₁-C₄ del ácido acrílico y del ácido metacrílico, los ésteres de hidroxialquilo de C₁-C₄ del ácido acrílico y del ácido metacrílico, los ésteres polialcoxilados del ácido acrílico y del ácido metacrílico.
- 5 7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 6), caracterizada porque dicho copolímero anfótero hidrosoluble o hidrodispersable se elige entre:
- copolímeros de DADMAC/ácido acrílico;
 - copolímeros de DADMAC/ácido maléico;
 - copolímeros de DADMAC/ácido itacónico;
- 10 estando la relación molar DADMAC/monómero ácido comprendida entre 15/85 y menos de 50/50, preferentemente entre 25/75 y 45/55.
8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada porque el contenido de la composición de lavado y aclarado "dos en uno" o "tres en uno" en dicho copolímero anfótero hidrosoluble o hidrodispersable está comprendido entre 0,01% y 10%, preferentemente entre 0,02% y 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 15 9. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 8), caracterizada porque la composición de lavado y aclarado comprende además al menos un agente tensioactivo.
10. Utilización según la reivindicación 9), caracterizada porque dicho agente tensioactivo es no iónico.
11. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 10), caracterizada porque dicho copolímero anfótero hidrosoluble o hidrodispersable se presenta en forma de una preformulación sólida, preferentemente en forma de granulados, que comprende dicho copolímero adsorbido y/o absorbido sobre un soporte inorgánico sólido hidrosoluble.
- 20 12. Utilización según la reivindicación 11), caracterizada porque dicho soporte inorgánico es un tripolifosfato de sodio.
- 25 13. Utilización según la reivindicación 11) o 12), caracterizada porque la relación ponderal, expresada en seco, copolímero anfótero/soporte inorgánico es de 5/95 a 50/50, preferentemente de 10/90 a 30/70.
14. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 13), caracterizada porque la composición de lavado y aclarado se presenta en forma de líquido, de gel, de polvo compactado o no, preferentemente en forma de pastilla monocapa o multicapas.
- 30 15. Procedimiento para mejorar las propiedades anti-redeposición de la suciedad de una composición de lavado y aclarado "dos en uno" o "tres en uno" para la limpieza de la vajilla a máquina, por adición a dicha composición de una cantidad eficaz de al menos un copolímero anfótero hidrosoluble o hidrodispersable, cuya utilización es el objeto de una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), de una preformulación tal como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 11) a 13).
- 35 16. Procedimiento según la reivindicación 15), caracterizada porque el contenido de la composición de lavado y aclarado "dos en uno" o "tres en uno" en dicho copolímero anfótero hidrosoluble o hidrodispersable está comprendido entre 0,01% y 10%, preferentemente entre 0,02% y 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 40 17. Formulación de lavado y aclarado "2 en 1" o "3 en 1" para la limpieza de la vajilla en máquina lavavajillas, que comprende:
- al menos 20%, preferentemente 25 a 60% en peso de tripolifosfato de sodio,
 - un silicato de sodio de relación molar SiO₂/Na₂O que va de 1 a 4, preferentemente de 1,5 a 3,5, muy particularmente de 1,7 a 2,8, en cantidad inferior a 10%, muy particularmente inferior a 5%, más particularmente en una cantidad que va de 1 a menos de 5% en peso,
- 45 - de 0,02 a 0,5% en peso de copolímero anfótero, cuya utilización es el objeto de una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7),
- de 0,1 a 20%, preferentemente de 0,2 a 10%, muy particularmente de 0,2 a 5% en peso de agente tensioactivo no iónico.

18. Formulación según la reivindicación 17), caracterizada porque el silicato de sodio está en forma de un cogramulado de silicato de sodio hidratado de relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ que va de 1,5 a 3,5, y de carbonato de sodio, siendo la relación ponderal entre el silicato y el carbonato de 5/95 a 45/55, preferentemente de 15/85 a 35/65.