

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 698**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08839722 .9**  
96 Fecha de presentación: **10.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2201090**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **FORMULACIONES DE DETERGENTES PARA LAVADO DE PLATOS QUE CONTIENEN UNA MEZCLA DE POLICARBOXILATOS CON MODIFICACIÓN HIDRÓFUGA Y POLICARBOXILATOS CON MODIFICACIÓN HIDRÓFILA.**

30 Prioridad:  
**12.10.2007 EP 07118356**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.01.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:  
**WEBER, Heike;**  
**ETTL, Roland y**  
**TROPSCH, Juergen**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 371 698 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**

Formulaciones detergentes para lavado de platos que contienen una mezcla de policarboxilatos con modificación hidrófuga y policarboxilatos con modificación hidrófila

La invención se refiere a formulaciones limpiadoras para el lavado de platos en máquina.

5 En el lavado de platos en máquina, los objetos lavados deben presentarse en un estado limpio, libre de residuos, con una superficie brillante, inmaculada. En este caso los objetos lavados deben limpiarse de residuos de comida y los componentes de la suciedad desprendidos deben dispersarse o emulsionarse de tal manera que no se depositen nuevamente en las superficies de la vajilla. Además, tampoco deben producirse manchas o capas blancuzcas que se generan debido a la presencia de cal o de otras sales inorgánicas u orgánicas al secarse de las gotas de agua o por sedimentación de los componentes de la suciedad o de sales inorgánicas que se precipitan durante el proceso de lavado.

10 Principalmente en los productos detergentes modernos para lavar vajillas, los detergentes lavavajillas multifuncionales (por ejemplo detergentes 3-en-1), se unen las funciones de lavado, enjuague y ablandamiento del agua en una única formulación de modo que para un consumidor sea innecesario recargar, tanto sal (en caso de durezas de agua de 0ª a 21 º), como también productos para enjuagar.

15 En estos productos detergentes lavavajillas con frecuencia se emplean polímeros para inhibir la formación de capas. En detergentes fosfatados estos pueden ser, por ejemplo, polímeros sulfonados que muestran efectos principalmente sobre la inhibición de precipitados de fosfato de calcio. Los surfactantes se seleccionan de tal modo que se desplacen al proceso de enjuague y allí se encarguen de una humectación óptima y un buen resultado de enjuague. Otros polímeros usuales son policarboxilatos como poli(ácidos acrílicos).

20 Los resultados obtenidos hasta ahora aún pueden mejorarse. La tendencia hacia los productos detergentes lavaplatos libres de fosfatos que también deben emplearse sin adyuvantes de enjuague e intercambiadores iónicos, principalmente requiere nuevas soluciones. Aquí la composición de las sales resultantes es diferente de aquellas en los detergentes fosfatados, de modo que son otros polímeros los que muestran el efecto óptimo. Además, los polímeros pueden precipitarse incluso como sales de calcio, cuando no se usa el intercambiador iónico. Por lo tanto, es un requisito emplear polímeros que en las condiciones de lavado no puedan precipitarse incluso como sales de calcio, sino que simultáneamente estén en capacidad de dispersar sales inorgánicas.

25 Muchas de las formulaciones que se encuentran en el mercado son a base de fosfato. El fosfato usado es ideal para la aplicación porque reúne muchas propiedades útiles que se demandan en el lavado de vajillas en máquina. Por una parte, el fosfato es capaz de dispersar la dureza del agua ( es decir, sales insolubles de iones que provocan la dureza del agua, tales como iones de calcio y de magnesio). Este objetivo aún se logra también mediante el intercambiador iónico de las máquinas. Una gran porción de los productos para el lavado de vajillas en máquina se ofrece hoy en día en forma de las llamadas formulaciones 3 en 1, en las que la función del intercambiador iónico ya no es necesaria. En tal caso, el fosfato asume combinado con fosfonatos, en la mayoría de veces, el ablandamiento del agua. Además, el fosfato dispersa la suciedad desprendida e impide de esta manera que la suciedad se deposite nuevamente sobre el objeto lavado.

30 En los productos detergentes, por razones ecológicas en muchos países se han pasado a sistemas completamente libres de fosfatos. Para los productos destinados al lavado de vajillas en máquina se discute si es razonable un retorno a los productos libres de fosfato. Sin embargo, los productos libres de fosfato que aún en la mitad de los años noventa estaban en el mercado ya no cumplen con los requisitos de hoy para el resultado del lavado. Hoy en día el consumidor espera una vajilla inmaculada, libre de rayas, sarro y de rastros de gotas, y esto preferiblemente sin usar productos adicionales para enjuague o sal de regeneración para el intercambiador iónico.

35 EP-A 0 778 340 describe el uso de copolímeros de etoxilados de alcohol alílico y ácido acrílico en composiciones para productos lavavajillas que están libres de fosfato.

45 WO2005/042684 describe el uso de copolímeros especiales de ácido acrílico, ácido metacrílico y alcoxilados de ácido acrílico como aditivos inhibidores de sarro en el lavado de vajillas en máquina.

WO2006/029806 describe el uso de una combinación de policarboxilatos especiales con modificación hidrófuga y formadores especiales de complejos en calidad de sistema builder (reforzador de detergente) en formulaciones de productos lavavajillas.

50 WO 02/34870 describe la combinación de policarboxilatos con modificación hidrófuga, (co)polímeros de ácido acrílico y fosfonatos para lograr un efecto anti-sarro (antiscaling) y un efecto antimanchas (antispotting). Se describen productos lavavajillas tanto fosfatados como también libres de fosfatos.

Es objetivo de la invención proporcionar formulaciones detergentes mejoradas libres de fosfato para el lavado de vajillas en máquina, las cuales dan lugar a un resultado de lavado mejorado. Es objetivo de la invención proporcionar principalmente formulaciones que dan lugar a un lavado sin rayas, sarro o huellas de gotas sin usar adyuvantes de enjuague adicionales.

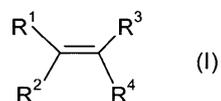
5 El objetivo se logra mediante formulaciones detergentes libres de fosfato para el lavado de vajillas en máquina las cuales contienen como componentes:

a) 1 a 20 % en peso de una mezcla de policarboxilatos con modificación hidrófuga a1) y policarboxilatos con modificación hidrófila a2) de

a1) 5 bis 95 % en peso policarboxilatos con modificación hidrófuga I de

10 a11) 20 a 80 % molar de al menos un monómero del grupo que se compone de ácidos mono- o dicarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, insaturados monoetilénicamente o de sus anhídridos,

a12) 0 a 80 % molar de al menos un monómero de la fórmula general (I),



donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan, independientemente entre sí, H, CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

15 R<sup>4</sup> significa un residuo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono o un residuo aromático con 6 a 12 átomos de carbono,

y

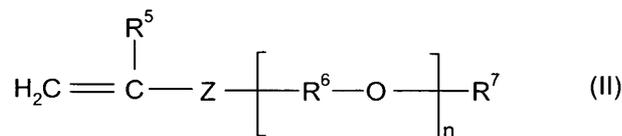
a13) 0 a 20 % molar de al menos otro monómero seleccionado del grupo que se compone de olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas y poliisobutenos reactivos con 12 a 100 átomos de carbono en promedio,

20 a2) 5 a 95 % en peso de policarboxilatos con modificación hidrófila II de

a21) 50 a 99 % molar de ácido acrílico y/o de una sal del ácido acrílico,

a22) 0 a 50 % molar de otro monómero ácido y/o una sal soluble en agua del mismo,

a23) 0,1 a 20 % molar de al menos un monómero no iónico de la fórmula general (II),



25 en la que las variables tienen el siguiente significado:

R<sup>5</sup> significa hidrógeno o metilo;

Z significa -C(O)O- o -CH<sub>2</sub>O

R<sup>6</sup> significa residuos iguales o diferentes de alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>7</sup> significa alquilo no ramificado o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

30 n significa 3 a 50,

en cuyo caso la suma de a1) y a2) da como resultado 100 % en peso,

- b) 0 a 50 % en peso de formador de complejo,
- c) 0,1 a 20 % en peso de surfactantes no iónicos que se espuman débilmente,
- d) 0,1 a 30 % en peso de blanqueadores y opcionalmente activadores de blanqueamiento,
- e) 0 a 60 % en peso de otros mejoradores de detergente (builder),
- 5 f) 0 a 8 % en peso de enzima,
- g) 0 a 50 % en peso de uno o varios aditivos tales como surfactantes aniónicos o zwitteriónicos, catalizadores de blanqueamiento, soportes alcalinos, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, perfumes, materiales de carga, desintegrantes de tabletas, solventes orgánicos y agua, en cuyo caso la suma de los componentes a) hasta g) da como resultado 100 % en peso.
- 10 La formulación puede procesarse como tableta, polvo, gel, cápsula o solución. Puede tratarse de formulaciones tanto para aplicaciones domésticas como también para aplicaciones industriales.
- El objetivo se logra además mediante el uso de una combinación de policarboxilatos con modificación hidrófuga a1) y policarboxilatos con modificación hidrófila a2) en calidad de co-builder en formulaciones detergentes para el lavado de vajillas en máquina.
- 15 Se encontró que mediante el uso de una combinación de policarboxilatos con modificación hidrófuga y policarboxilatos con modificación hidrófila en detergentes lavavajillas para el lavado de vajillas en máquina se logra un efecto inhibidor de sarro muy bueno y también un efecto de enjuague muy bueno (efecto anti-spotting o anti-manchas).
- 20 Monómeros a11) adecuados para los policarboxilatos con modificación hidrófuga a1) son, por ejemplo, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Policarboxilatos con modificación hidrófuga preferidos a1) contienen como monómeros a11) monómeros que se seleccionan del grupo que se compone de ácido maléico, anhídrido maléico y ácido acrílico.
- 25 Monómeros adecuados a12) son, por ejemplo, isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno. Además, policarboxilatos con modificación hidrófuga a1) preferidos contienen como monómeros a12) monómeros que se seleccionan del grupo que se compone de isobuteno, diisobuteno y estireno.
- 30 Monómeros adecuados a13) tienen al menos 10, en general 10 - 26 átomos de C. Monómeros adecuados a13) son, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodecano, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno. Otros policarboxilatos con modificación hidrófuga a1) preferidos contienen como monómeros a13) los que se seleccionan del grupo que se compone de 1-dodeceno, 1-octadeceno, alfa-olefina de C<sub>22</sub>, una mezcla de alfa-olefinas de C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> y poliisobuteno con 12 a 100 átomos de C en promedio.
- 35 Policarboxilatos con modificación hidrófuga particularmente preferidos contienen tanto monómeros a11), que se seleccionan de ácido maléico, anhídrido maléico y ácido acrílico, como también monómeros a12) que se seleccionan de isobuteno, diisobuteno y estireno, como también monómeros a13) que se seleccionan del grupo que se compone de 1-dodeceno, 1-octadeceno, alfa-olefina de C<sub>22</sub>, una mezcla de alfa-olefinas de C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> y poliisobuteno con 12 a 100 átomos de C en promedio. Principalmente se prefieren copolímeros de 30 a 70 % molar de ácido maléico y anhídrido maléico como monómeros a11), 30 a 50 % molar de isobuteno como monómeros a12) y 1 a 10 % molar de octadeceno como monómeros a13).
- 40 Los policarboxilatos con modificación hidrófila II contienen como componentes a21) y a22) incorporados al polímero al ácido acrílico, opcionalmente a otro monómero ácido y/o sales solubles en agua de estas sales, principalmente las sales de metal alcalino, como sales de potasio y, ante todo, de sodio y sales de amonio.
- La fracción de ácido acrílico a21) en los policarboxilatos con modificación hidrófila II es de 50 a 99 % molar, preferible 55 a 90 % molar y particularmente preferible 60 a 85 % molar.
- 45 El otro monómero ácido a22) está contenido en los policarboxilatos con modificación hidrófila II en un 0 hasta un 50 % molar, preferiblemente en un 5 hasta un 40 % molar, particularmente preferible en un 10 a 35 % molar y ante todo en un 15 a 30 % molar.
- Monómeros ácidos a22) son, por ejemplo, ácido metacrílico, ácido maléico, monómeros que contienen grupos sulfonato o grupos fosfonato, se prefieren ácido metacrílico y ácido maléico.

5 Como ejemplos particularmente adecuados de los monómeros no iónicos (a23) pueden nombrarse: alcohol alílico, metoxipolietilenglicol(met)acrilato, metoxipolipropilenglicol(met)acrilato, metoxipolibutilenglicol(met)acrilato, metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno)(met)acrilato, etoxipolietilenglicol(met)acrilato, etoxipolipropilenglicol(met)acrilato, etoxipolibutilenglicol(met)acrilato y etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno)(met)acrilato, en cuyo caso se prefieren metoxipolietilenglicol(met)acrilato y metoxipolipropilenglicol(met)acrilato y particularmente se prefiere metoxipolietilenglicolmetacrilato.

Los polialquilenglicoles contienen en tal caso 3 a 50, principalmente 5 a 40 y ante todo 10 a 30 unidades de óxido de alquileo.

10 La fracción de los monómeros no iónicos a23) en los policarboxilatos con modificación hidrófila II es de 0,1 a 20 % molar, preferiblemente 1 a 15 % molar y, ante todo, 2 a 10 % molar.

Policarboxilatos con modificación hidrófila a2) preferidos se componen, además, de

a21) 50 a 99 % molar de ácido acrílico y/o de una sal soluble en agua del ácido acrílico,

a22) 0 a 50 % molar de ácido maléico y/o una sal soluble en agua del ácido maléico,

15 a23) 0,1 a 20 % molar de alcohol alílico que está etoxilado con 3 a 50 moles de óxido de etileno por mol de alcohol alílico.

El alcohol alílico etoxilado a23) está alcoxilado preferiblemente con 5 a 40 moles, particularmente preferible con 10 a 30 moles de óxido de etileno.

El peso molecular promedio en peso  $M_w$  de los policarboxilatos con modificación hidrófila a2) es en general de 500 a 500 000 g/mol, preferible de 1000 a 300 000 g/mol, particularmente preferible de 5 000 a 100 000 g/mol.

20 Los policarboxilatos con modificación hidrófila tienen preferiblemente una insensibilidad al calcio que corresponde a un punto de enturbiamiento de una solución que contiene 250 mg/L del polímero con modificación hidrófila a pH 10, a una concentración de calcio de  $> 2000 \text{ mg/L Ca}^{2+}$ , lo que significa que solo por encima de esta concentración de calcio ocurre un enturbiamiento de la solución polimérica por la precipitación de sales de calcio.

25 Las formulaciones detergentes de la invención contienen 1 a 20 % en peso, preferiblemente 1 a 10 % en peso de la mezcla de policarboxilatos con modificación hidrófuga a1) y policarboxilatos con modificación hidrófila a2), en cuyo caso la fracción de policarboxilatos con modificación hidrófuga a1) es de 5 a 95 % en peso, preferible 10 a 90 % en peso y particularmente preferible 20 a 80 % en peso, y la fracción de policarboxilatos con modificación hidrófila a2) es de 5 a 95 % en peso, preferible 10 a 90 % en peso y particularmente preferible de 20 a 80 % en peso, respecto de la suma de a1) y a2).

30 Como componente b), las formulaciones detergentes de la invención pueden contener uno o varios formadores de complejos. Formadores de complejos preferidos se seleccionan del grupo que se compone de ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilentriaminpentaacético, ácido hidroxietilendiaminatriacético y ácido metilglicindiacético, ácido glutámico ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiamindisuccínico, ácido aspártico ácido diacético, así como sus sales. Formadores de complejos b) 35 particularmente preferidos son ácido metilglicindiacético y sus sales.

Como componente c) las formulaciones detergentes de la invención contienen surfactantes no iónicos que se espuman débilmente o poco. Estos están contenidos en general en fracciones de 0,1 a 20 % en peso, preferible 0,1 a 15 % en peso, particularmente preferible 0,25 a 10 % en peso.

Surfactantes no iónicos adecuados comprende los surfactantes de la fórmula general (III)

40 
$$R^2-O-(CH_2CH_2O)_p-(CHR^1CH_2O)_m-R^3 \quad (III)$$

Donde  $R^2$  es un residuo alquilo, lineal o ramificado, con 8 a 22 átomos de C,

$R^1$  y  $R^3$ , independientemente entre sí, son hidrógeno o un residuo alquilo lineal o ramificado con 1-10 átomos de C o H, en cuyo caso  $R^1$  es preferiblemente metilo,

p y m, independientemente entre sí, son 0 a 300. Preferiblemente p es = 1-100 y m = 0-30.

Los surfactantes de la fórmula (III) pueden ser tanto copolímeros aleatorios como también copolímeros en bloque, preferiblemente son copolímeros en bloque.

Además, pueden emplearse copolímeros di- y multibloques compuestos de óxido de etileno y óxido de propileno, los cuales se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo la denominación Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) o Tetronic® (BASF Corporation). Además, pueden usarse productos de reacción de ésteres de sorbitán con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Así mismo son adecuados óxidos de amina o alquilglicósidos. Una visión general de los surfactantes no iónicos adecuados se da en EP-A 851 023 así como en DE-A 198 19 187.

Las formulaciones pueden contener, además, surfactantes aniónicos o zwitteriónicos, preferible en mezcla con surfactantes no iónicos. Surfactantes aniónicos y zwitteriónicos adecuados también se mencionan en EP-A 851 023 y en DE-A 198 19 187.

Como componente d), las formulaciones detergentes de la invención contienen blanqueadores y opcionalmente activadores de blanqueamiento.

Los blanqueadores se dividen en blanqueadores de oxígeno y blanqueadores clorados. Como blanqueadores de oxígeno encuentran aplicación los perboratos de metal alcalino y sus hidratos, así como los percarbonatos de metal alcalino. Aquí los blanqueadores preferidos son perborato de sodio en forma del mono- o tetrahidrato, percarbonato de sodio o los hidratos de percarbonato de sodio.

Como blanqueadores de oxígeno también pueden emplearse persulfatos y peróxido de hidrógeno.

Blanqueadores típicos de oxígeno también son perácidos orgánicos como, por ejemplo, ácido perbenzoico, ácido peroxialfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxycaproico, ácido 1,12-diperoxidodecandioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico o ácido 2-decildiperoxibutan-1,4-dioico.

Además, los siguientes blanqueadores de oxígeno también pueden encontrar uso en la formulación detergente:

Peroxiácidos catiónicos que se describen en las solicitudes de patente US 5,422,028, US 5,294,362 y US 5,292,447; sulfonilperoxiácidos que se describen en la solicitud de patente US 5,039,447.

Se emplean blanqueadores de oxígeno en cantidades en general de 0,5 a 30 % en peso, preferiblemente de 1 a 20 % en peso, particularmente preferible de 3 a 15 % en peso, respecto de toda la formulación detergente.

También pueden usarse blanqueadores clorados, así como la combinación de blanqueadores clorados con blanqueadores que contienen peróxido. Blanqueadores clorados conocidos son, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoilurea, p-toluensulfondicloroamida o tricloretilamina. Blanqueadores clorados preferidos son hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de potasio, hipoclorito de magnesio, dicloroisocianurato de potasio o dicloroisocianurato de sodio.

Se emplean blanqueadores clorados en cantidades en general de 0,1 a 20 % en peso, preferible de 0,2 a 10 % en peso, particularmente preferible de 0,3 a 8 % en peso, respecto de toda la formulación detergente.

Además, pueden adicionarse estabilizantes de blanqueadores en cantidades bajas como, por ejemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, silicatos de metal o sales de magnesio.

Activadores de blanqueamiento son compuestos que en condiciones de perhidrólisis producen ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con, preferiblemente, 1 a 10 átomos de carbono, principalmente 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico sustituido. Son adecuados compuestos que contienen uno o varios grupos N-acilo u O-acilo y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos, por ejemplo sustancias de la clase de los anhídridos, ésteres, imidas, imidazoles aciladas u oximas. Son ejemplos tetraacetiletildiamina (TAED), tetraacetilmetildiamina (TAMD), tetraacetilglicolurilo (TA-GU), tetraacetilhexilendiamina (TAHD), N-acilimidias, como por ejemplo N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, como por ejemplo n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonatos (n- o iso-NOBS), pentaacetilglucosa (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) o anhídrido de ácido isatoico (ISA). Como activadores de blanqueamiento son adecuados nitriloquats, como por ejemplo sales de N-metil-morfolinio-acetonitrilo (sales de MMA) o sales de trimetilamonioacetnitrilo (sales de TMAQ).

Preferiblemente son adecuados activadores de blanqueamiento del grupo que se compone de alquilendiaminas acilados de manera múltiple, particularmente preferible TAED, N-acilimidias, particularmente preferible NOSI, fenolsulfonatos acilados, particularmente preferible n- o iso-NOBS, MMA y TMAQ.

Como activadores de blanqueamiento en la formulación detergente encuentran aplicación las siguientes sustancias: anhídridos de ácido carboxílico, como por ejemplo anhídrido de ácido ftálico; alcoholes polihídricos acilados como, por ejemplo, triacetina, etilenglicoldiacetato o 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano; los ésteres enoles conocidos de DE-A 196 16 693 y DE-A 196 16 767 así como sorbitol y manitol acilados y sus mezclas descritos en EP-A 525 239; derivados acilados de azúcar, principalmente pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, así como glucamina y gluconolactona acetiladas, opcionalmente N-alkiladas, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama, que son conocidos de los documentos WO 94/27 970, WO 94/28 102, WO 94/28 103, WO 95/00 626, WO 95/14 759 así como de WO 95/17 498; los acetilacetales con sustitución hidrófila descritos en DE-A 196 16 769, así como las acilolactamas descritas en DE-A 196 16 770 y WO 95/14 075 también pueden emplearse como las combinaciones de activadores de blanqueamiento conocidas de DE-A 44 43 177.

Se emplean activadores de blanqueamiento en cantidades en general de 0,1 a 10 % en peso, preferible de 1 a 9 % en peso, particularmente preferible de 1,5 a 8 % en peso, respecto de toda la formulación detergente.

Como componente e) las formulaciones detergentes de la invención pueden contener otros "builder" (reforzadores de detergente). Pueden emplearse reforzadores de detergente solubles en agua e insolubles en agua cuya función principal consiste en enlazar calcio y magnesio.

Como otros reforzadores de detergente pueden usarse: ácidos carboxílicos de bajo peso molecular así como sus sales, como citratos de metal alcalino, principalmente citrato trisódico anhidro o citrato trisódico dihidrato, succinatos de metal alcalino, malonatos de metal alcalino, sulfonatos de ácido graso, oxidisuccinato, disuccinatos de alquilo o alquenilo, ácidos glucónicos, oxadiacetates, carboximetiloxisuccinatos, tartratomonosuccinato, tartratodisuccinato, tartratomoacetato, tartratodiacetato, ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico; almidones oxidados, polisacáridos oxidados; ácidos policarboxílicos homo- y copoliméricos y sus sales tales como poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), copolímeros de ácido maléico y ácido acrílico; polímeros de injerto de ácidos mono- y/o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados en monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos o poli(ácido aspártico); aminopolicarboxilatos y poli(ácido aspártico); fosfonatos como ácido 2-fosfono-1,2,4-butantricarboxílico, ácido aminotri(metilenfosfónico), ácido 1-hidroxietileno(1,1-difosfónico), ácido etilendiamintetrametilenfosfónico, ácido hexametildiamintetrametilenfosfónico o ácido dietilentriaminpentametilenfosfónico; silicatos como disilicato de sodio y metasilicato de sodio; reforzadores de detergente insolubles en agua como zeolitas y silicatos laminados cristalinos.

Como componente f) pueden contener las formulaciones detergentes de la invención. Al producto detergente pueden adicionarse entre 0 y 8 % en peso de enzima respecto de toda la preparación, a fin de incrementar el desempeño de los detergentes o garantizar el desempeño detergente en condiciones suaves en igual calidad. A las enzimas usadas con mayor frecuencia pertenecen lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Además, también pueden emplearse, por ejemplo, esterases, pectinasas, lactasas y peroxidasas.

Los productos detergentes de la invención pueden contener además otros aditivos como componente g), tales como surfactantes aniónicos o zwitteriónicos, catalizadores de blanqueamiento, soportes alcalinos, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, perfumes, materiales de carga, desintegrantes de tabletas, solventes orgánicos y agua.

Adicionalmente a los activadores de blanqueamiento convencionales arriba descritos, o en su lugar, también pueden estar contenidas las sulfoniminas y/o sales de metal de transición reforzadoras de blanqueamiento conocidas de EP-A 446 982 y EP-A 453 003, o bien complejos de metal de transición como los llamados catalizadores de blanqueamiento en las formulaciones detergentes de la invención.

A los compuestos de metal de transición que se toman en consideración pertenecen por ejemplo los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno conocidos de DE-A 195 29 905 y sus compuestos N-análogos conocidos de DE-A 196 20 267, los complejos carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno conocidos de DE-A 195 36 082, los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre, con ligandos trípede nitrogenados, descritos en DE-A 196 05 688, los complejos de cobalto, hierro, cobre de amina conocidos de DE-A 196 20 411, los complejos de manganeso, cobre y cobalto descritos en DE-A 44 16 438, los complejos de cobalto descritos en EP-A 272 030, los complejos de manganeso conocidos de EP-A 693 550, los complejos de manganeso, hierro y cobre conocidos de EP-A 392 592 y/o los complejos de manganeso descritos en EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 y EP-A 544 519. Son conocidas combinaciones de activadores de blanqueamiento y catalizadores de blanqueamiento de metal de transición, por ejemplo de DE-A 196 13 103 y WO 95/27 775.

Los complejos binucleares de manganeso que contienen 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (TMTACN), como por ejemplo  $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$  son adecuados también como catalizadores efectivos de blanqueamiento. Estos complejos de manganeso se describen en los documentos mencionados previamente.

5 Como catalizadores de blanqueamiento son adecuados preferiblemente los complejos o las sales de metales de transición, reforzadores de blanqueamiento del grupo que se compone de las sales y complejos de manganeso y de las sales y complejos de cobalto. Particularmente preferible son adecuados los complejos de (amina)cobalto, los complejos de (acetato)cobalto, los complejos de (carbonilo)cobalto, los cloruros de cobalto o manganeso, sulfato de manganeso o  $[(TMTACN)_2Mn^{IV}Mn^{IV}(\mu-O)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$ .

Pueden emplearse catalizadores de blanqueo en cantidades de 0,0001 a 5 % en peso, preferible de 0,0025 a 1 % en peso, particularmente preferible de 0,01 a 0,25 % en peso, respecto de toda la formulación detergente.

10 Como otros componentes de la formulación detergente pueden adicionarse soportes alcalinos. Como soportes alcalinos son válidos hidróxidos de amonio y/o de metales alcalinos, carbonatos de amonio y/o de metal alcalino, hidrocarbonatos de amonio y/o metal alcalino, sesquicarbonatos de amonio y/o de metal alcalino, silicatos alcalinos, silicatos de amonio y/o de metal alcalino, y mezclas de las sustancias previamente mencionadas, en cuyo caso preferiblemente se emplean carbonatos de amonio y/o de metal alcalino, principalmente carbonato de sodio, hidrocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio.

15 Como inhibidores de corrosión pueden emplearse agentes protectores de plata del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de metal de transición. Particularmente preferible han de usarse benzotriazol y/o alquilaminotriazol. Además, en formulaciones detergentes con frecuencia se usan agentes clorados activos que pueden reducir ostensiblemente la corrosión de la superficie de plata. En los detergentes desprovistos de cloro se emplean preferiblemente compuestos con actividad redox, que contienen oxígeno y nitrógeno, tales como fenoles mono- y trihídricos, por ejemplo  
20 hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol, pirogalol y derivados de estas clases de compuestos. Con frecuencia también encuentran aplicación compuestos inorgánicos del tipo sal y complejos, tales como sales de los metales Mn, Ti, Zr Hf, V, Co y Ce. En este caso se prefieren las sales de metal de transición que se seleccionan del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, particularmente preferible del grupo de los complejos de cobalto(amina), de los complejos de cobalto(acetato), de los complejos de cobalto(carbonilo), de  
25 los cloruros de cobalto o manganeso y del sulfato de manganeso. También puede emplearse compuestos de cinc o de bismuto para impedir la corrosión en el objeto lavado.

Opcionalmente, como antiespumantes y para la protección de superficies sintéticas y metálicas, pueden emplearse aceites de parafina y aceites de silicona. En general se emplean antiespumantes en fracciones de 0,001 % en peso a 5 % en peso. Además, a la formulación detergente pueden adicionarse colorantes como, por ejemplo, azul  
30 patente, agentes conservantes como, por ejemplo, Kathon CG, perfumes y otras sustancias con fragancia.

Un material de carga adecuado es sulfato de sodio, por ejemplo.

La invención se explica en más detalles mediante los siguientes ejemplos.

## Ejemplos

### Ejemplo y ejemplos de comparación V1 a V5

35 Para verificar los copolímeros de la invención éstos se adicionaron respectivamente a una formulación detergente lavavajillas libre de fosfatos, la cual tenía la siguiente composición.

Formulación de lavavajillas

1,2 % en peso de enzima

3 % en peso de surfactante a base de alcoholes grasos alcoxilados

40 7 % en peso de una combinación de policarboxilato con modificación hidrófuga y de policarboxilato con modificación hidrófuga

14 % en peso de percarbonato

4 % en peso de TAED

12 % en peso de disilicato

45 18,8 % en peso de carbonato de sodio

38 % en peso de citrato

2 % en peso de sulfato

Se emplearon los siguientes polímeros:

5 Polímero 1: copolímero de ácido maléico y diisobuteno (proporción de peso 51:49) con un peso molecular de 12 000 g/ mol;

Polímero 2: copolímero de anhídrido maléico, isobuteno y olefina de C<sub>18</sub> (proporción en peso de 65:26:9), peso molecular 3 000 g/mol;

Polímero 3: poli(ácido acrílico), peso molecular 4000 g/mol;

10 Polímero 4: copolímero de ácido acrílico, ácido maléico y alcohol alílico etoxilado con 16,6 mol de óxido de etileno por mol de alcohol alílico, en proporción molar de 82,5 : 15 : 2,5, con un valor K de 74,5 a pH 7 en solución al 1 % en peso a 25 °C;

Polímero 5: copolímero de ácido acrílico, ácido metacrílico y metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) con M<sub>w</sub> = 1100 g/mol en proporción molar de 11 : 4 : 1 con un valor K de 27,2 a pH 7 en solución al 1 % en peso a 25 °C.

En los ensayos de lavado descritos a continuación se emplearon respectivamente 21 g de la formulación detergente.

15 Al inicio del ensayo se dosificaron a la máquina lavavajillas respectivamente 50 g de suciedad de materia fibrosa en correspondencia con el SOFW-Journal, año 122, 03/06, página 65. La prueba se efectuó en las siguientes condiciones de lavado.

Condiciones de lavado:

Lavavajillas: Miele G 686 SC

20 Ciclo de lavado: 2 ciclos de lavado, 55°C, normal (sin lavado previo)

Objetos lavados: cuchillos (WMF cuchillos de mesa Berlín, Monoblock) y vasos de vidrio forma de barril (Matador, Ruhr Kristall),

Detergente lavavajillas: 21 g

Adición de suciedad: 50 g de suciedad de material fibroso al inicio

25 Temperatura de enjuague: 65°C

Dureza del agua: 21 °dH (Ca : Mg : HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 4 : 1 : 8)

30 La evaluación del objeto lavado se efectuó 18 h después de lavar mediante inspección visual en una caja luminosa pintada de negro con un foco de halógeno y una pantalla perforada. El sarro en los cuchillos y vasos se evaluaron en una escala de notas de 10 (muy bien) a 1 (muy mal). La nota más alta 10 corresponde en tal caso a una superficie libre de sarro, a partir de notas < 5 puede reconocerse el sarro ya con una iluminación ambiental normal, luego se percibe como molesto.

Las manchas se evaluaron de 1-5, con 1 = muchas manchas hasta 5 = ninguna mancha.

Los resultados de las pruebas que se obtuvieron se resumen en la siguiente tabla.

Tabla: Resultados del ensayo de lavado

Ejemplo	Polímero	Sarro en cuchillos	Manchado en cuchillos	Sarro en vasos	Manchado en vasos
V1	7 % en peso de polímero 2	5	5	4,5	4,5
V2	7 % en peso de polímero 5	7	3	6,5	1,5
V3	7 % en peso de polímero 1	5	3	2	2
V4	7 % en peso de polímero 4	5,7	1	7	2
1	5 % en peso de polímero 2, 2 % en peso de polímero 5	6,3	5	6,0	4
V5	3,5 % en peso de polímero 1, 3,5 % en peso de polímero 3	4,5	2	4,5	2

Tal como puede inferirse de la tabla, los mejores resultados se logran con la combinación de polímeros de la invención.

## REIVINDICACIONES

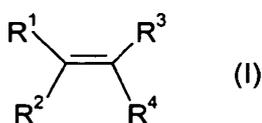
1. Formulaciones detergentes libres de fosfatos para el lavado de vajillas en máquina que contienen como componentes:

5 a) 1 a 20 % en peso de una mezcla de policarboxilatos con modificación hidrófuga a1) y policarboxilatos con modificación hidrófila a2) de

a1) 5 a 95 % en peso de policarboxilatos con modificación hidrófuga 1 de

a11) 20 a 80 % molar de al menos un monómero del grupo compuesto por ácidos mono- o dicarboxílicos de C<sub>3</sub> – C<sub>10</sub>, insaturados monoetilénicamente o sus anhídridos,

a12) 0 a 80 % molar de al menos un monómero de la fórmula general (I),



10

donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan, independientemente entre sí, H, CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

R<sup>4</sup> significa un residuo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono o un residuo aromático con 6 a 12 átomos de carbono,

y

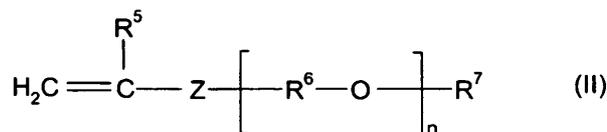
15 a13) 0 a 20 % molar de al menos otro monómero seleccionado del grupos que se compone de olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas y poliisobutenos reactivos con 12 a 100 átomos de carbono en promedio.

a2) 5 a 95 % en peso de policarboxilatos con modificación hidrófila II de

a21) 50 a 99 % molar de ácido acrílico y/o una sal soluble en agua del ácido acrílico,

a22) 0 a 50 % molar de otro monómero ácido y/o una sal soluble en agua del mismo,

20 a23) 0,1 a 20 % molar de al menos un monómero no iónico de la fórmula general (II),



en la que las variables tienen el siguiente significado:

R<sup>5</sup> significa hidrógeno o metilo,

Z significa -C(O)O- o -CH<sub>2</sub>O

25 R<sup>6</sup> significa residuos alqueno de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, iguales o diferentes, no ramificados o ramificados,

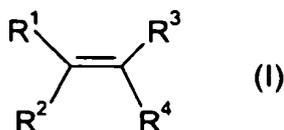
R<sup>7</sup> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificado,

n significa 3 a 50,

en cuyo caso la suma de a1) y a2) da como resultado 100 % en peso,

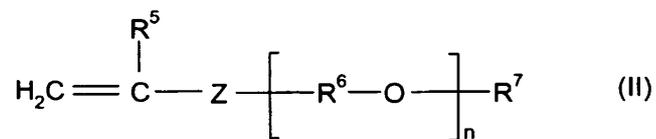
b) 0 a 50 % en peso de formador de complejo,

- c) 0,1 a 20 % en peso de surfactantes no iónicos que se espuman débilmente,
- d) 0,1 a 30 % en peso de blanqueador y, opcionalmente, activadores de blanqueamiento,
- e) 0 a 60 % en peso de otros reforzadores de detergente (builder),
- f) 0 a 8 % en peso de enzimas,
- 5 g) 0 a 50 % en peso de uno o varios aditivos tal como surfactantes aniónicos o zwitteriónicos, catalizadores de blanqueamiento, portadores alcalinos, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, sustancias fragantes, materiales de carga, solventes orgánicos y agua, en cuyo caso la suma de los componentes a) a g) da como resultado 100 % en peso.
- 10 2. Formulación detergente libre de fosfato según la reivindicación 1, caracterizada porque en el policarboxilato con modificación hidrófuga a1) los monómeros a11) se seleccionan del grupo que se compone de ácido maléico, anhídrido de ácido maléico y ácido acrílico, y los monómeros a12) se seleccionan del grupo que se compone de isobuteno, diisobuteno y estireno y los monómeros a13) se seleccionan del grupo que se compone de 1-dodeceno, 1-octadeceno, alfa-olefina de C<sub>22</sub>, una mezcla de alfa-olefinas de C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> y poliisobuteno con 12 a 100 átomos de C en promedio.
- 15 3. Formulación detergente libre de fosfato según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque los policarboxilatos con modificación hidrófila tienen una insensibilidad a calcio que corresponde a un punto de turbiedad de una solución que contiene 250 mg/L polímero con modificación hidrófila a pH 10 a una concentración de calcio de > 2000 mg/L Ca<sup>2+</sup>.
- 20 4. Formulación detergente libre de fosfato según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el formador de complejos b) se selecciona del grupo que se compone de ácido nitrilotriacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético y ácido metilglicindiacético, ácido glutámico ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiamindisuccínico, ácido aspártico ácido diacético así como sus sales.
5. Uso de una mezcla de policarboxilatos con modificación hidrófuga y policarboxilatos con modificación hidrófila de
- 25 a1) 5 a 95 % en peso de policarboxilatos con modificación hidrófuga (I) de
- a11) 20 a 80 % molar de al menos un monómero del grupo que se compone de ácidos mono- o dicarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> insaturados monoetilénicamente o de sus anhídridos,
- a12) 0 a 80 % molar de al menos un monómero de la fórmula general (I),



- 30 donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan, independientemente entre sí, H, CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,
- R<sup>4</sup> significa un residuo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono o un residuo aromático con 6 a 12 átomos de carbono,
- y
- 35 a13) 0 a 20 % molar de al menos otro monómero, seleccionado del grupo que se compone de olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas y poliisobutenos reactivos con 12 a 100 átomos de carbono en promedio,
- a2) 5 a 95 % en peso de policarboxilatos con modificación hidrófila II de
- a21) 50 a 99 % molar de ácido acrílico y/o una sal soluble en agua del ácido acrílico,
- a22) 0 a 50 % molar de otro monómero ácido y/o una sal soluble en agua del mismo,

a23) 0,1 a 20 % molar de al menos un monómero no iónico de la fórmula general (II),



en la que las variables tienen el siguiente significado:

R<sup>5</sup> significa hidrógeno o metilo,

5 Z significa -C(O)O- o -CH<sub>2</sub>O-,

R<sup>6</sup> significa residuos de alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, no ramificados o ramificados, iguales o diferentes,

R<sup>7</sup> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, no ramificado o ramificado,

n significa 3 a 50,

en cuyo caso la suma de a1) y a2) da como resultado 100 % en peso,

10 como co-reforzador de detergente (co-builder) en formulaciones para el lavado de vajillas en máquina.