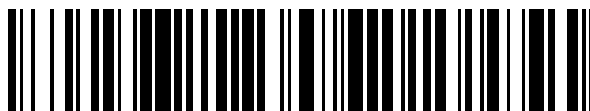


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 889**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 3/33** (2006.01)  
**C11D 1/72** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05782771 .9**  
96 Fecha de presentación: **13.09.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1791936**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.06.2007**

54 Título: **Formulaciones de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina que contienen policarboxilatos modificados por vía hidrófoba**

30 Prioridad:  
**14.09.2004 DE 102004044411**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.04.2012**

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

72 Inventor/es:  
**BECKER, Heike y**  
**NEUNER, Bernhard**

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

ES 2 378 889 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).

**DESCRIPCION**

Formulaciones de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina, que contienen policarboxilatos modificados por vía hidrófoba

La invención se refiere a formulaciones de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina.

5 En el lavado de la vajilla en la máquina lavavajillas, durante el paso de limpieza se libera la vajilla de suciedad, que está constituida por los más diversos restos de alimentos, que también contienen componentes grasos y oleaginosos. Las partículas de suciedad desprendida y componentes se trasiegan en el agua de lavado de la máquina en el lavado subsiguiente. Se debe garantizar que las partículas de suciedad desprendidas se dispersen y emulsionen convenientemente, para que no se depositen de nuevo sobre el material de lavado.

10 Muchas formulaciones que se encuentran en el mercado están basadas en fosfatos. El fosfato empleado es ideal para la aplicación, ya que reúne muchas propiedades útiles que son solicitadas en el lavado de la vajilla a máquina. Por una parte, el fosfato es apto para dispersar dureza del agua (es decir, sales insolubles de iones que ocasionan dureza del agua, como iones calcio y magnesio). Si bien esta tarea se consigue también a través del cambiador iónico de las máquinas, una gran fracción de productos para el lavado de la vajilla a máquina se ofrece actualmente  
 15 en forma de las denominadas formulaciones 3 en 1, en las que ya no es necesaria la función del cambiador iónico. En este caso, el fosfato, casi siempre combinado con fosfonatos, toma como función el desendurecimiento del agua. Además, el fosfato dispersa la suciedad desprendida, y de este modo impide una nueva sedimentación de la suciedad sobre el material de lavado.

20 En el caso de agentes de lavado, por motivos ecológicos se ha llegado a sistemas completamente exentos de fosfatos en muchos países. También para los productos para el lavado de la vajilla a máquina se discute si es razonable un retorno a productos exentos de fosfatos. No obstante, los productos exentos de fosfato, que estaban en el mercado aún a mediados de los años noventa, ya no cumplen los actuales requisitos en el resultado de lavado. El consumidor espera actualmente una vajilla impecable, libre de bandas, sedimentos y gotas. Y preferentemente sin empleo de abrillantador o sal regeneradora adicional para el intercambiador iónico.

25 La US 5 232 622 da a conocer formulaciones de agentes de limpieza exentas de fosfatos para el lavado de la vajilla a máquina.

Es tarea de la invención poner a disposición formulaciones de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina. Es tarea de la invención en especial poner a disposición tales formulaciones, que den por resultado una vajilla exenta de bandas, sedimentos y gotas sin empleo de abrillantador adicional.

30 Ahora se descubrió que se puede conseguir la sustitución de fosfato por el empleo de policarboxilatos modificados por vía hidrófoba en combinación con determinados complejantes.

35 En este caso, el complejante adopta la labor de complejar los iones que ocasionan dureza del agua (iones calcio y magnesio), que están contenidos en el agua de lavado o los restos de comida. Policarboxilatos presentan igualmente un poder dispersante de calcio, y además son también aptos para dispersar la suciedad presente en la lejía de lavado. En este caso se han mostrado ventajosos especialmente policarboxilatos modificados por vía hidrófoba. Se supone que las cadenas laterales hidrófobas son aptas para interaccionar con componentes de suciedad hidrófobos, como aceites y grasas.

Por consiguiente, la tarea se soluciona mediante formulaciones de limpieza exentas de fosfatos para el lavado de la vajilla a máquina, que contienen como componentes:

- 40 a) un 1 a un 20 % en peso de copolímeros constituidos por
- a1) un 30 a un 70 % en peso de ácido maleico o anhídrido de ácido maleico,
- a2) un 20 a un 40 % en peso de isobuteno, y
- a3) un 5 a un 20 % en peso de octadeceno,
- 45 b) un 1 a un 50 % en peso, preferentemente un 5 a un 40 % en peso de complejantes, seleccionados a partir del grupo constituido por ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético y ácido metilglicindiacético, ácido glutámico-ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiaminodisuccínico, ácido aspártico-ácido diacético, así como sus sales,

c) un 1 a un 15 % en peso, preferentemente un 1 a un 10 % en peso de agentes tensioactivos no iónicos ligeramente espumantes,

d) un 0,1 a un 30 % en peso, preferentemente un 1 a un 20 % en peso de agentes de blanqueo, y en caso dado activadores de blanqueo,

5 e) un 0 a un 60 % en peso, preferentemente un 0 a un 40 % en peso de otros adyuvantes,

f) un 0 a un 8 % en peso, preferentemente un 0 a un 5 % en peso de enzimas,

g) un 0 a un 50 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 50 % en peso de uno o varios aditivos adicionales, como agentes tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, catalizadores de blanqueo, soportes de álcali, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, perfumantes, cargas, disolventes orgánicos y agua,

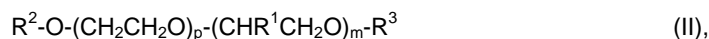
10 dando por resultado un 100 % en peso la suma de componentes a) a g).

La formulación puede estar elaborada como comprimido, polvo, gel, cápsula o disolución. En este caso se puede tratar tanto de formulaciones para aplicaciones domésticas, como también para aplicaciones industriales.

15 Como componente b), las formulaciones de limpieza según la invención contienen uno o varios complejantes, que son seleccionados a partir del grupo constituido por ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético y ácido metilglicindiacético, ácido glutámico-ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiaminodisuccínico, ácido aspártico-ácido diacético, así como sus sales. Los complejantes preferentes b) son ácido metilglicindiacético y sus sales.

20 Como componente c), las formulaciones de limpieza según la invención contienen agentes tensioactivos no iónicos de poder espumantes ligero o reducido. Estos están contenidos en general en fracciones de un 1 a un 15 % en peso.

Agentes tensioactivos no iónicos apropiados comprenden los agentes tensioactivos de la fórmula general (II)



donde  $R^2$  es un resto alquilo lineal o ramificado con 8 a 22 átomos de carbono,

25  $R^1$  y  $R^3$ , independientemente entre sí, son hidrógeno o un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono o H, siendo  $R^1$  preferentemente metilo,

p y m, independientemente entre sí, son 0 a 300. Preferentemente, p es = 1-50, y m es = 0-30.

Los agentes tensioactivos de la fórmula (II) pueden ser tanto copolímeros estadísticos, como también copolímeros en bloques, son preferentes copolímeros en bloques.

30 Además se pueden emplear copolímeros dibloque o multibloque, constituidos por óxido de etileno y óxido de propileno, que son obtenibles, a modo de ejemplo, bajo la denominación Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) o Tetronic® (BASF Corporation). Además se pueden emplear productos de reacción a partir de ésteres de sorbitano con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Del mismo modo son apropiados óxidos de amina o alquilglicósidos. La EP-A 851 023, así como la DE-A 198 19 187, ofrecen una sinopsis de agentes tensioactivos no iónicos apropiados.

35 Las formulaciones pueden contener además agentes tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, preferentemente en mezcla con agentes tensioactivos no iónicos. Agentes tensioactivos aniónicos y zwitteriónicos apropiados se citan igualmente en la EP-A 851 023, así como en la DE-A 198 19 187.

Como componente d), las formulaciones de limpieza según la invención pueden contener agentes de blanqueo, y en caso dado activadores de blanqueo.

40 Agentes de blanqueo se subdividen en agentes de blanqueo oxigenados y agentes de blanqueo clorados. Encuentran empleo como agentes de blanqueo oxigenados perboratos metálicos alcalinos y sus hidratos, así como percarbonatos metálicos alcalinos. En este caso, agentes de blanqueo preferentes son perborato sódico en forma de mono- o tetrahidrato, percarbonato sódico, o los hidratos de percarbonato sódico.

Del mismo modo, son empleables como agentes de blanqueo oxigenados persulfatos y peróxido de hidrógeno.

Agentes de blanqueo oxigenados típicos son también perácidos orgánicos, como por ejemplo ácido perbenzoico, ácido peroxi-alfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxycaprónico, diácido 1,12-diperoxidodecanoico, ácido 1,9-diperoxiacelaico, ácido diperoxiisoftálico o 2-decildiperoxibutan-1,4-diácido.

Además se pueden emplear también los siguientes agentes de blanqueo oxigenados en la formulación de limpieza:

- 5 peroxiácidos catiónicos, que se describen en las solicitudes de patente US 5 422 028, US 5 294 362, así como la US 5 292 447;

peroxiácidos sulfonílicos, que se describen en la solicitud de patente US 5 039 447.

- 10 Se emplean agentes de blanqueo oxigenados en cantidades generalmente de un 0,5 a un 30 % en peso, preferentemente de un 1 a un 20 % en peso, de modo especialmente preferente de un 3 a un 15 % en peso, referido a la formulación de limpieza total.

- 15 Del mismo modo se pueden emplear agentes de blanqueo clorados, así como la combinación de agentes de blanqueo clorados con agentes de blanqueo que contienen peróxido. Agentes de blanqueo clorados conocidos son, a modo de ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoilurea, p-toluenosulfondicloramida o tricloroetilamina. Agentes de blanqueo clorados preferentes son hipoclorito sódico, hipoclorito de calcio, hipoclorito potásico, hipoclorito de magnesio, dicloroisocianurato potásico o dicloroisocianurato sódico.

Los agentes de blanqueo clorados se emplean en cantidades generalmente de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,2 a un 10 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,3 a un 8 % en peso, referido a la formulación de limpieza total.

- 20 Además se pueden añadir estabilizadores de agentes de blanqueo en cantidades reducidas, como por ejemplo fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos o sales de magnesio.

- 25 Activadores de blanqueo son compuestos que proporcionan, bajo condiciones de perhidrólisis, ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono, en especial 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico sustituido. Son apropiados compuestos que contienen uno o varios grupos N, o bien O-acilo, y/o en caso dado grupos benzoilo sustituidos, a modo de ejemplo sustancias de la clase de anhídridos, ésteres, imidas, imidazoles acilados u oximas. Son ejemplos tetraacetilendiamina (TAED), tetraacetilmetilendiamina (TAMD), tetraacetilglicolurilo (TAGU), tetraacetilhexilendiamina (TAHD), N-acilimidias, como por ejemplo N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, como por ejemplo n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonatos (n-, o bien iso-NOBS), pentaacetilglucosa (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxihexahidro-30 1,3,5-triazina (DADHT), o anhídrido de ácido isatoico (ISA). Del mismo modo son apropiados como activadores de blanqueo Nitrilquats, como por ejemplo sales de N-metil-morfolinio-acetonitrilo (sales de MMA) o sales de trimetilamonioacetonitrilo (sales de TMAQ).

- 35 De modo preferente son apropiados activadores de blanqueo del grupo constituido por alquilendiaminas poliacyladas, de modo especialmente preferente TAED, N-acilimidias, de modo especialmente preferente NOSI, fenolsulfonatos acilados, de modo especialmente preferente n- o iso-NOBS, MMA y TMAQ.

Además se pueden emplear las siguientes sustancias como activadores de blanqueo en la formulación de limpieza:

- 40 anhídridos de ácido carboxílico, como por ejemplo anhídrido de ácido ftálico; alcoholes polivalentes acilados, como por ejemplo triacetina, diacetato de etilenglicol, o 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano; los ésteres enólicos conocidos por la DE-A 196 16 693 y la DE-A 196 16 767, así como sorbitol y manitol acetilado, o bien sus mezclas descritas en la EP-A 525 239; derivados de azúcares acilados, en especial pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, así como glucamina y gluconolactona acetilada, en caso dado N-alquilada, y/o lactamas N-aciladas, a modo de ejemplo N-benzoilcaprolactama, que son conocidas por los documentos WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759, así como WO 95/17498;

- 45 los acilacetales con sustitución hidrófila indicados en la DE-A 196 16 769, así como las acilactamas descritas en la DE-A 196 16 770 y la WO 95/14 075, se pueden emplear del mismo modo que las combinaciones de activadores de blanqueo convencionales conocidas por la DE-A 44 43 177.

Los activadores de blanqueo se emplean en cantidades en general de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente de un 1 a un 9 % en peso, de modo especialmente preferente de un 1,5 a un 8 % en peso, referido a la formulación de limpieza total.

Como componente e), las formulaciones de limpieza según la invención pueden contener otros adyuvantes. Se pueden emplear adyuvantes hidrosolubles o insolubles en agua, cuya tarea principal consiste en el enlace de calcio y magnesio.

Como adyuvante adicional se pueden emplear:

- 5 ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, así como sus sales, como citratos alcalinos, en especial citrato trisódico anhidro o citrato trisódico dihidrato, succinatos alcalinos, malonatos alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, oxidisuccinato, alquil- o alquenildisuccinatos, ácidos glucónicos, oxadiacetatos, carboximetiloxisuccinatos, tartratomonosuccinato, tartratodisuccinato, tartratmonoacetato, tartratodiacetato, ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico;

almidones oxidados, polisacáridos oxidados;

- 10 ácidos policarboxílicos homo- y copolímeros y sus sales, como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico;

polímeros de injerto de ácidos mono- y/o dicarboxílicos con insaturación monoetilénica sobre monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, aminopolicarboxilatos y ácido poliaspártico;

- 15 fosfonatos, como ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, aminotri-(ácido metilfosfónico), 1-hidroxietileno (ácido 1,1-difosfónico), ácido etilendiaminotetrametilfosfónico, ácido hexametildiaminotetrametilfosfónico o ácido dietilentriaminopentametilfosfónico;

silicatos, como disilicato sódico y metasilicato sódico;

adyuvantes insolubles en agua, como zeolitas y silicatos estratificados cristalinos.

- 20 Como componente f), las formulaciones de limpieza según la invención contienen uno o varios enzimas. Al agente de limpieza se puede añadir entre un 0 y un 8 % en peso de enzimas, referido al preparado total, para aumentar el rendimiento del agente de limpieza, o garantizar el rendimiento de limpieza en la misma calidad bajo condiciones más suaves. A los enzimas empleados con mayor frecuencia pertenecen lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Además, a modo de ejemplo también se pueden emplear esterases, pectinasas, lactasas y peroxidases.

- 25 Los agentes de limpieza según la invención pueden contener además como componente g) otros aditivos, como agentes tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, catalizadores de blanqueo, soportes alcalinos, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, sustancias perfumantes, cargas, disolventes orgánicos y agua.

- 30 Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales indicados anteriormente, o bien en su lugar, también pueden estar contenidas las sulfoniminas y/o sales de metales de transición intensificadoras de blanqueo, o bien complejos de metales de transición conocidos por la EP-A 446 982 y la EP-A 453 003, como los denominados catalizadores de blanqueo en las formulaciones de limpieza según la invención.

- 35 A los compuestos de metales de transición que entran en consideración pertenecen, a modo de ejemplo, los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno conocidos por la DE-A 195 29 905, y sus compuestos N-análogos conocidos por la DE-A 19620267, los complejos carbonílicos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno descritos en la DE-A 196 36 082, los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípode nitrogenados descritos en la DE-A 195 05 688, los complejos amínicos de cobalto, hierro, cobre y rutenio conocidos por la DE-A 196 20 411, los complejos de manganeso, cobre y cobalto descritos en la DE-A 44 16 438, los complejos de cobalto descritos en la EP-A 272 030, los complejos de manganeso descritos en la EP-A 693 550, los complejos de manganeso, hierro, cobalto y cobre conocidos por la EP-A 392 592, y/o los complejos de manganeso descritos en la EP-A 443 651, la EP-A 458 397, la EP-A 458 398, la EP-A 549 271, la EP-A 549 272, la EP-A 544 490 y la EP-A 544 519. Combinaciones de activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo de metales de transición son conocidas, a modo de ejemplo, por la DE-A 196 13 103 y la WO 95/27775.

- 45 Complejos de manganeso de dos núcleos, que contienen 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (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 igualmente apropiados como catalizadores de blanqueo eficaces. Estos complejos de manganeso se describen igualmente en los documentos citados con anterioridad.

- 50 Como catalizadores de blanqueo son preferentes complejos o sales de metales de transición que intensifican el blanqueo, del grupo constituido por las sales y los complejos de manganeso, y las sales y los complejos de cobalto. Son especialmente preferentes los complejos (amínicos) de cobalto, los complejos (de acetato) de cobalto, los complejos (carbonílicos) de cobalto, los cloruros de cobalto o manganeso, sulfato de manganeso o  $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ .

Se pueden emplear catalizadores de blanqueo en cantidades de un 0,0001 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,0025 a un 1 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,01 a un 0,25 % en peso, referido a la formulación de limpieza total.

- 5 Como otros componentes de la formulación de limpieza pueden estar presentes soportes alcalinos. Como soportes alcalinos son válidos hidróxidos amónicos y/o metálicos alcalinos, carbonatos amónicos y/o metálicos alcalinos, hidrogenocarbonatos amónicos y/o metálicos alcalinos, sesquicarbonatos amónicos y/o metálicos alcalinos, silicatos amónicos y/o alcalinos, disilicatos amónicos y/o alcalinos, metasilicatos amónicos y/o alcalinos, y mezclas de las sustancias citadas anteriormente, empleándose preferentemente carbonatos amónicos y/o alcalinos y disilicatos amónicos y/o alcalinos, en especial carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico o sesquicarbonato sódico.
- 10 Como inhibidores de corrosión se pueden emplear agentes protectores de plata del grupo de triazoles, de benzotriazoles, de bisbenzotriazoles, de aminotriazoles, de alquilaminotriazoles y de sales o complejos de metales de transición. De modo especialmente preferente se pueden emplear benzotriazol y/o alquilaminotriazol. Además, en formulaciones de limpieza se emplean frecuentemente agentes que contienen cloro activo, que pueden reducir claramente la corrosión de la superficie de plata. En limpiadores exentos de cloro se emplean preferentemente compuestos orgánicos oxigenados y nitrogenados con actividad redox, como fenoles di- y trivalentes, por ejemplo hidroquinona, brenzocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol y derivados de estas clases de compuestos. También se emplean frecuentemente compuestos inorgánicos salinos y complejos, como sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. En este caso son especialmente preferentes las sales de metales de transición, que son seleccionadas a partir del grupo de sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, de modo especialmente preferente del grupo de complejos (amónicos) de cobalto, de complejos (de acetato) de cobalto, de complejos (carbonílicos) de cobalto, de cloruros de cobalto o manganeso, así como de sulfato de manganeso. Del mismo modo se pueden emplear compuestos de cinc o compuestos de bismuto para la inhibición de la corrosión en el material de lavado.
- 15
- 20
- 25 Opcionalmente se pueden emplear aceites de parafina y silicona como antiespumantes y para la protección de superficies de material sintético y metal. Antiespumantes se añaden generalmente en fracciones de un 0,001 % en peso a un 5 % en peso. Además se pueden añadir colorantes, como por ejemplo Patentblau, agentes conservantes, como por ejemplo Kathon CG, perfumes y otras sustancias perfumantes a la formulación de limpieza según la invención.

Una carga apropiada es, a modo de ejemplo, sulfato sódico.

- 30 La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

#### Ejemplos 1 a 6 y ejemplos comparativos V1 a V4

- 35 Para el examen de copolímeros según la invención, éstos se añadieron en cada caso a una formulación de agente lavavajillas exenta de fosfatos simplificada, que se basaba en MGDA (diacetato de metilglicina) como granulado y carbonato sódico, y presentaba la siguiente composición.

Formulación de agente lavavajillas simplificada:

33 % en peso de MGDA (granulado)

48 % en peso de carbonato sódico

16 % en peso de agente tensioactivo no iónico pobre en espuma, a base de alcoxilatos de alcohol graso

- 40 3 % en peso de ácido hidroxietano-1,1,1-difosfónico

En los ensayos de lavado descritos a continuación se emplearon respectivamente 6,5 g de formulación de limpieza y 2,1 g de polímero (33 % en peso, referido a la formulación). En cada caso se introdujeron en la máquina de lavado al comienzo del ensayo 50 g de suciedad de carga IKW, correspondientemente a SÖFW-Journal, número 124, 14/98, página 1029. El control se efectuó bajo las siguientes condiciones de lavado.

- 45 Condiciones de lavado:

lavavajillas: Miele G 686 SC

## ES 2 378 889 T3

- pasos de lavado: 2 pasos de lavado 55°C normal (sin prelavado)
- materiales de lavado: cuchillo (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock) y vaso de vidrio en forma de tonel (Matador, Ruhr Kristall), plato de plástico (SAN-Teller Kayser); vajilla de carga: 6 platos de postre negros
- 5 agente lavavajillas: 6,5 g
- copolímero: 2,1 g (activo)
- adición de suciedad: 50 g de suciedad de carga IKW al comienzo
- temperatura de aclarado: 65°C
- dureza del agua: 14° dH (correspondientes a 250 mg de CaCO<sub>3</sub>/kg, ejemplos 1-4, y V1, V2), o bien 25° dH
- 10 (correspondientes a 445 mg de CaCO<sub>3</sub>/kg, ejemplos 5, 6, V3 y V4)

La valoración del material de lavado se efectuó 18 h tras la limpieza mediante valoración visual en una caja de luz esmaltada de negro con lámpara halógena y diafragma perforado, bajo empleo de una escala de notas de 10 (muy bueno) a 1 (muy malo). La máxima nota 10 corresponde en este caso a superficies exentas de sedimentos y gotas, a partir de notas < 5 son identificables sedimentos y gotas ya con iluminación del espacio normal, es decir, éstos se observan de manera molesta.

15

Se emplearon los siguientes polímeros:

- polímero comparativo 1: copolímero de ácido maleico y diisobuteno (proporción ponderal 51 : 49) con un peso molecular de 12 000 g/mol,
- 20 polímero 2: copolímero de anhídrido de ácido maleico, isobuteno y olefina con 18 átomos de carbono (proporción ponderal 65 : 26 : 9), peso molecular 3000 g/mol,
- polímero comparativo 3: copolímero de anhídrido de ácido maleico, α-olefina con 22 átomos de carbono (proporción ponderal 25,5 : 74,5), peso molecular 12 000 g/mol,
- polímero comparativo 4: copolímero de ácido maleico e isobuteno (proporción ponderal 68 : 32) con un peso molecular de 4000 g/mol,
- 25 polímero comparativo 5: ácido poliacrílico, peso molecular 8000 g/mol.

Los resultados de los ensayos de lavado se reúnen en las siguientes tablas 1 y 2.

Tabla 1: resultados en ensayo de lavado con una dureza del agua de 14°dH

| Ejemplo       |              | Sedimento sobre cuchillos | Sedimento sobre vasos | Sedimento y formación de gotas sobre plástico (valor medio) |
|---------------|--------------|---------------------------|-----------------------|---|
| V1            | Sin polímero | 4                         | 3                     | 3,3   |
| Comparativo 1 | Polímero 1   | 6,7                       | 7                     | 4,2   |
| 2             | Polímero 2   | 7,5                       | 7,5                   | 4,2   |
| Comparativo 3 | Polímero 3   | 4                         | 5,2                   | 5,8   |
| Comparativo 4 | Polímero 4   | 5,2                       | 5,7                   | 3,3   |
| V2            | Polímero 5   | 6,2                       | 5                     | 3,3   |

Tabla 2: resultados en ensayo de lavado con una dureza del agua de 25° dH

| Ejemplo       |              | Sedimento sobre cuchillos | Sedimento sobre vasos | Sedimento y formación de gotas sobre plástico (valor medio) |
|---------------|--------------|---------------------------|-----------------------|---|
| V3            | Sin polímero | 3,0                       | 3                     | 3,3   |
| Comparativo 5 | Polímero 1   | 7,0                       | 7,2                   | 5,8   |
| 6             | Polímero 2   | 7,7                       | 7,2                   | 5,8   |
| V4            | Polímero 5   | 3,5                       | 2,7                   | 4,2   |

5 Los ensayos muestran que la adición de copolímeros a la formulación de lavavajillas que contiene MGDA proporciona una clara mejora del resultado de lavado. En este caso, con 14° dH se pueden conseguir efectos también con policarboxilatos simples, con dureza del agua más elevada se muestra una clara ventaja de los policarboxilatos modificados por vía hidrófoba.



**REIVINDICACIONES**

- 1.- Formulaciones de limpieza exentas de fosfatos para el lavado de la vajilla a máquina, que contienen como componentes:
- a) un 1 a un 20 % en peso de copolímeros constituidos por
- 5 a1) un 30 a un 70 % en peso de ácido maleico o anhídrido de ácido maleico,
- a2) un 20 a un 40 % en peso de isobuteno, y
  - a3) un 5 a un 20 % en peso de octadeceno,
- 10 b) un 1 a un 50 % en peso de complejantes, seleccionados a partir del grupo constituido por ácido nitrilotriacético, ácido hidroxietilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético y ácido metilglicindiacético, ácido glutámico-ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiaminodisuccínico, ácido aspártico-ácido diacético, así como sus sales,
- c) un 1 a un 15 % en peso de agentes tensioactivos no iónicos ligeramente espumantes,
  - d) un 0,1 a un 30 % en peso de agentes de blanqueo, y en caso dado activadores de blanqueo,
  - e) un 0 a un 60 % en peso de otros adyuvantes,
- 15 f) un 0 a un 8 % en peso de enzimas,
- g) un 0 a un 50 % en peso de uno o varios aditivos adicionales, como agentes tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, catalizadores de blanqueo, soportes de álcali, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, perfumantes, cargas, disolventes orgánicos y agua,
- dando por resultado un 100 % en peso la suma de componentes a) a g).
- 20 2.- Formulación de limpieza exenta de fosfatos según la reivindicación 1, caracterizada porque el complejante b) es ácido metilglicindiacético y/o su sal.