

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 231**

51 Int. Cl.:

C11D 3/12 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2012 E 12769436 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2768937**

54 Título: **Formulaciones, su uso como o para la preparación de agentes lavavajillas y su preparación**

30 Prioridad:

19.10.2011 EP 11185824

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

21.03.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HUEFFER, STEPHAN;
GARCIA MARCOS, ALEJANDRA;
HARTMANN, MARKUS y
WEBER, HEIKE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 564 231 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, su uso como o para la preparación de agentes lavavajillas y su preparación

La presente invención se refiere a formulaciones que contienen

- 5 (A) en total en el intervalo del 1 % al 50 % en peso al menos de un compuesto, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y la sal de trisodio de MGDA,
 (B) en total en el intervalo del 0,05 % al 0,4 % en peso al menos de una sal de cinc y
 (C) en total del 0,05 % al 2 % en peso al menos de un homopolímero o copolímero de etilenimina y
 (D) dado el caso del 0,5 % al 15 % en peso de agente blanqueador (D),
 respectivamente con respecto al contenido de sólidos de la respectiva formulación.

- 10 Además se refiere la presente invención a un procedimiento para la preparación de formulaciones de acuerdo con la invención y a su uso como o para la preparación de lavavajillas, en particular de lavavajillas para la limpieza de la vajilla a máquina.

- 15 Los lavavajillas han de cumplir todo tipo de requerimientos. Así si han de limpiar la vajilla exhaustivamente, éstos no deben presentar en el agua residual sustancias perjudiciales o potencialmente perjudiciales, deben permitir el escurrido y el secado del agua de la vajilla y no deben conducir a problemas en el funcionamiento de la máquina lavavajillas. Finalmente no deben conducir a consecuencias estéticamente indeseadas en el artículo a limpiar. Ha de mencionarse especialmente en este contexto la corrosión del vidrio.

- 20 La corrosión del vidrio tiene lugar no sólo mediante efectos mecánicos, por ejemplo mediante rozamiento mutuo de vidrios o contacto mecánico de los vidrios con partes de la máquina lavavajilla, sino que se fomenta principalmente mediante influencias químicas. Por ejemplo, determinados iones pueden desprenderse del vidrio mediante limpieza a máquina repetida, lo que modifica de manera desventajosa las propiedades ópticas y por consiguiente las propiedades estéticas.

- 25 En la corrosión del vidrio se observan varios efectos. Por un lado puede observarse la formación de grietas microscópicamente finas que se hacen notar en forma de líneas. Por otro lado puede observarse en muchos casos un enturbiamiento general, por ejemplo una rugosidad, que hace parecer no estético el vidrio en cuestión. Los efectos de este tipo se subdividen en total también en un descoloramiento iridiscente, formación de estrías así como enturbiamientos superficiales y en forma de anillo.

Por el documento EP 2 118 254 se conoce que pueden usarse sales de cinc en combinación con determinados polímeros de vinilo como inhibidores para impedir la corrosión del vidrio.

- 30 En el documento EP 0 383 482 se propone usar sales de cinc con un diámetro de partícula inferior a 1,7 mm para reducir la corrosión del vidrio.

En el documento WO 03/104370 se propone usar silicatos estatificados que contienen cinc para evitar la corrosión del vidrio.

- 35 Por el documento US 5.981.456 y WO 99/05248 se conocen numerosos lavavajillas, a los que pueden añadirse sales de cinc para proteger la cubertería frente al empañamiento o la corrosión.

Por el documento WO 2002/64719 se conoce que determinados copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados pueden usarse en lavavajillas.

- 40 Por el documento WO 2010/020765 se conocen lavavajillas que contienen polietilenimina. Los lavavajillas de este tipo pueden contener fosfato o pueden estar libres de fosfato. Se les atribuye una buena inhibición de la corrosión del vidrio. Se desaconsejan los lavavajillas que contienen cinc y los lavavajillas que contienen bismuto.

En el documento EP 1 721 962 A1 se da a conocer un lavavajillas, que contiene MGDA y sulfato de cinc.

La corrosión del vidrio, en particular la corrosión de líneas y el enturbiamiento, se retrasa o se impide sin embargo en muchos casos de manera aún no suficiente.

- 45 Por tanto existía el objetivo de proporcionar formulaciones que fueran adecuadas como o para la preparación de lavavajillas y que evitaran los inconvenientes conocidos por el estado de la técnica e inhibieran la corrosión del vidrio o al menos la redujeran especialmente bien. Existía además el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de formulaciones que fueran adecuadas como o para la preparación de lavavajillas y que evitaran los inconvenientes conocidos por el estado de la técnica. Existía además el objetivo de proporcionar usos de
 50 formulaciones.

De manera correspondiente a esto se encontraron las formulaciones definidas anteriormente, denominadas de manera abreviada también formulaciones de acuerdo con la invención.

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen

(A) en total en el intervalo del 1 % al 50 % en peso al menos de un compuesto, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y la sal de trisodio de MGDA, en el contexto de la presente invención se denomina de manera abreviada también aminocarboxilato (A) o también compuesto (A).

5 Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen al menos una sal de cinc (B). Las sales de cinc (B) pueden seleccionarse de sales de cinc solubles en agua y no solubles en agua. A este respecto se designan en el contexto de la presente invención como no solubles en agua aquellas sales de cinc (B) que presentan en agua destilada a 25 °C una solubilidad de 0,1 g/l o inferior. Las sales de cinc (B) que presentan una solubilidad en agua superior se designan de manera correspondiente a esto en el contexto de la presente invención como sales de cinc solubles en agua.

10 En una forma de realización de la presente invención se selecciona la sal de cinc (B) de benzoato de cinc, gluconato de cinc, lactato de cinc, formiato de cinc, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, acetato de cinc, citrato de cinc, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ y galato de cinc, prefiriéndose $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, acetato de cinc, citrato de cinc, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ y galato de cinc.

15 En otra forma de realización de la presente invención se selecciona la sal de cinc (B) de ZnO , ZnO -ac, $Zn(OH)_2$ y $ZnCO_3$. Se prefiere ZnO -ac.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona la sal de cinc (B) de óxidos de cinc con un diámetro de partícula promedio (promedio en peso) en el intervalo de 10 nm a 100 μm .

20 El catión en la sal de cinc (B) puede complejarse, por ejemplo con ligandos de amoníaco o ligandos de agua, y en particular se encuentra hidratado. Para la simplificación del modo de escritura, en el contexto de la presente invención se omiten por regla general los ligandos cuando se trata de ligandos de agua.

Dependiendo de cómo se ajuste el valor de pH de la mezcla de acuerdo con la invención puede transformarse la sal de cinc (B). Así es posible por ejemplo que se use para la preparación de la formulación de acuerdo con la invención acetato de cinc o $ZnCl_2$, sin embargo éste se convierte a un valor de pH de 8 o 9 en entorno acuoso en ZnO , $Zn(OH)_2$ o ZnO -ac, que puede encontrarse en forma no complejada o en forma complejada.

25 La sal de cinc (B) se encuentra en aquellas formulaciones de acuerdo con la invención que son sólidas a temperatura ambiente, preferentemente en forma de partículas que tienen, por ejemplo, un diámetro promedio (promedio en número) en el intervalo de 10 nm a 100 μm , preferentemente de 100 nm a 5 μm , determinado por ejemplo por dispersión de rayos X.

30 La sal de cinc (B) se encuentra en aquellas formulaciones de acuerdo con la invención que son líquidas a temperatura ambiente, en forma disuelta o en forma sólida o en forma coloidal.

La formulación de acuerdo con la invención contiene además

(C) en total del 0,05 % al 2 % en peso al menos de un copolímero o preferentemente de un homopolímero de etilenimina, denominándose conjuntamente de manera abreviada también polietilenimina (C).

35 Por copolímeros de la etilenimina ha de entenderse en el contexto de la presente invención también copolímeros de etilenimina (aziridina) con uno o varios homólogos superiores de la etilenimina, tal como propilenimina (2-metilaziridina), 1- o 2-butilenimina (2-etilaziridina o 2,3-dimetilaziridina), por ejemplo con del 0,01 % al 75 % en mol de uno o varios homólogos de etilenimina, con respecto a la proporción de etilenimina. Sin embargo se prefieren aquellos copolímeros que contienen introducidos de manera polimerizada sólo etilenimina y en el intervalo del 0,01 % al 5 % en mol homólogos de la etilenimina, y en particular homopolímeros de la etilenimina.

40 En una forma de realización de la presente invención se seleccionan copolímeros de la etilenimina (C) a partir de copolímeros de injerto de la etilenimina (C). Los copolímeros de injerto de este tipo se designan en el contexto de la presente invención también como copolímeros de injerto de etilenimina (C). Los copolímeros de injerto de etilenimina (C) pueden estar reticulados o no reticulados.

45 En una forma de realización de la presente invención se seleccionan copolímeros de injerto de etilenimina (C) de aquellos polímeros que pueden obtenerse mediante injerto de poliamidoaminas con etilenimina. Preferentemente están constituidos los copolímeros de injerto de etilenimina (C) por del 10 % al 90 % en peso de poliamidoamina como base de injerto y del 90 % al 10 % en peso de etilenimina como capa de injerto, respectivamente con respecto al copolímero de injerto de etilenimina (C).

50 Las poliamidoaminas pueden obtenerse por ejemplo mediante condensación de polialquilenpoliaminas en forma pura, como mezcla entre sí o en mezcla con diaminas.

Por polialquilenpoliaminas se entiende en el contexto de la presente invención aquellos compuestos que contienen al menos 3 átomos de nitrógeno básicos en la molécula, por ejemplo dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetramina, tripropilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, N-(2-aminoetil)-1,3-

propanodiamina y N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina.

Son diaminas adecuadas por ejemplo 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, isoforondiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,4-bis-(3-aminopropil)piperazina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina y compuestos de α,ω -diamino de poli(óxidos de alquileo).

En otra forma de realización de la presente invención se seleccionan los copolímeros de injerto de etilenimina (C) de aquellos polímeros que pueden prepararse mediante injerto de polivinilaminas como base de injerto con etilenimina u oligómeros de la etilenimina, por ejemplo dímeros o trímeros de la etilenimina. Preferentemente están constituidos los copolímeros de injerto de etilenimina (C) por del 10 % al 90 % en peso de polivinilamina como base de injerto y del 90 % al 10 % en peso de etilenimina como capa de injerto, respectivamente con respecto al copolímero de injerto de etilenimina (C).

Preferentemente se selecciona como componente de la formulación de acuerdo con la invención sin embargo al menos una polietilenimina (C) en forma de un homopolímero, preferentemente no reticulado. De acuerdo con una forma de realización especial de la invención, la polietilenimina (C) presenta un peso molecular promedio M_n de 500 g/mol a 125.000 g/mol, preferentemente de 750 g/mol a 100.000 g/mol.

En una forma de realización de la presente invención, la polietilenimina (C) presenta un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 500 g/mol a 1.000.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 600 g/mol a 75.000 g/mol, de manera especialmente preferente en el intervalo de 800 g/mol a 25.000 g/mol, que puede determinarse por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

En una forma de realización de la presente invención se seleccionan las polietileniminas (C) de polietileniminas altamente ramificadas. Las polietileniminas altamente ramificadas (C) se caracterizan por su alto grado de ramificación (*degree of branching*, DB). El grado de ramificación puede determinarse por ejemplo mediante espectroscopía de RMN- ^{13}C , preferentemente en D_2O , y se define tal como sigue:

$$\text{DB} = \text{D} + \text{T}/\text{D} + \text{T} + \text{L}$$

con D (dendrítico) que corresponde a la proporción de grupos amino terciarios, L (lineal) que corresponde a la proporción de grupos amino secundarios y T (terminal) que corresponde a la proporción de grupos amino primarios.

Como polietileniminas altamente ramificadas (C) se consideran en el contexto de la presente invención polietileniminas (C) con DB en el intervalo del 0,1 % al 0,95 %, preferentemente del 0,25 % al 0,90 % de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,30 % al 0,80 % y de manera muy especialmente preferente al menos del 0,5 %.

Como polietileniminas dendríticas (C) se consideran en el contexto de la presente invención polietileniminas (C) con una estructura uniforme molecular y estructuralmente.

En una forma de realización de la presente invención, en el caso de polietilenimina (C) se trata de polietileniminas altamente ramificadas (homopolímeros) con un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 600 g/mol a 75.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 800 g/mol a 25.000 g/mol.

De acuerdo con una forma de realización especial de la invención, en el caso de la polietilenimina (C) se trata de polietileniminas altamente ramificadas (homopolímeros) con un peso molecular promedio M_n de 500 g/mol a 125.000 g/mol, preferentemente de 750 g/mol a 100.000 g/mol, que se selecciona de dendrímeros.

Tal como se ha mencionado anteriormente, las formulaciones de acuerdo con la invención contienen en total en el intervalo del 1 % al 50 % en peso de compuesto (A), preferentemente del 10 % al 25 % en peso, en total en el intervalo del 0,05 % al 0,4 % en peso de sal de cinc (B), preferentemente del 0,1 % al 0,2 % en peso, y en total en el intervalo del 0,05 % al 0,4 % en peso de sal de cinc (B), preferentemente del 0,1 % al 0,2 % en peso, y en total del 0,05 % al 2 % en peso de homopolímero o copolímero de etilenimina (C), preferentemente del 0,1 % al 0,5 % en peso,

dado el caso en total del 0,5 % al 15 % en peso de agente blanqueador (D), respectivamente con respecto al contenido de sólidos de la respectiva formulación.

A este respecto se indica la proporción de sal de cinc como cinc o iones cinc. Mediante esto puede calcularse la proporción del contraión.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención es sólida a temperatura ambiente, por ejemplo un polvo o un comprimido. En otra forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención es líquida a temperatura ambiente. En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención es un granulado, una preparación líquida o un gel.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención contiene del 0,1 % al 10 % en peso de agua, con respecto a la suma de todos los sólidos de la respectiva formulación.

Sin querer dar preferencia a ninguna teoría determinada, es posible que en las formulaciones de acuerdo con la invención pueda encontrarse la sal de cinc (B) en forma complejada mediante polietilenimina (C).

5 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención está libre de fosfatos y polifosfatos, subsumiéndose conjuntamente hidrogenofosfatos, por ejemplo libre de fosfato de trisodio, polifosfato de pentasodio y metafosfato de hexasodio. Por "libre de" debe entenderse en relación con fosfatos y polifosfatos en el contexto de la presente invención que el contenido de fosfato y polifosfato se encuentra en total en el intervalo de 10 ppm al 0,2 % en peso, determinado mediante gravimetría.

10 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención está libre de aquellos compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo, en particular de compuestos de hierro y de bismuto. Por "libre de" debe entenderse en relación con compuestos de metales pesados en el contexto de la presente invención que el contenido de compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo se encuentra en total en el intervalo de 0 a 100 ppm, preferentemente de 1 a 30 ppm, determinado según el procedimiento de lixiviación.

15 Como "metales pesados" se consideran en el contexto de la presente invención todos los metales con una densidad específica de al menos 6 g/cm^3 , sin embargo no cinc. En particular se consideran como metales pesados metales nobles así como bismuto, hierro, cobre, plomo, estaño, níquel, cadmio y cromo. Preferentemente, la formulación de acuerdo con la invención no contiene proporciones medibles de compuestos de bismuto, o sea por ejemplo menos de 1 ppm.

20 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención contiene uno o varios agentes blanqueadores (D), por ejemplo uno o varios agentes blanqueadores de oxígeno o uno o varios agentes blanqueadores que contienen cloro.

25 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo del 0,5 % al 15 % en peso de agente blanqueador (D).

30 Ejemplos de agentes blanqueadores de oxígeno adecuados son perborato de sodio, libre de agua o por ejemplo como monohidrato o como tetrahidrato o el denominado dihidrato, percarbonato de sodio, libre de agua o por ejemplo como monohidrato, peróxido de hidrógeno, persulfatos, perácidos orgánicos tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido peroxi- α -naftoico, ácido 1,12-diperoxidodecandioico, ácido perbenzoico, ácido peroxiláurico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxiisofáltico, respectivamente como ácido libre o como sal de metal alcalino, en particular como sal de sodio, además sulfonilperoxiácidos y peroxiácidos catiónicos.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener agentes blanqueadores de oxígeno por ejemplo en el intervalo de del 0,5 % al 15 % en peso.

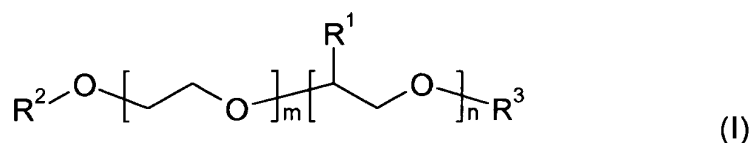
35 Los agentes blanqueadores que contienen cloro adecuados son por ejemplo 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-N-clorosulfamida, cloroamina T, cloroamina B, hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de magnesio, hipoclorito de potasio, dicloroisocianurato de potasio y dicloroisocianurato de sodio.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener agentes blanqueadores que contienen cloro por ejemplo en el intervalo del 3 % al 10 % en peso.

40 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención puede presentar otros ingredientes (E), por ejemplo uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios ayudantes, en particular ayudantes libres de fósforo, uno o varios coayudantes, uno o varios vehículos alcalinos, uno o varios catalizadores de blanqueo, uno o varios activadores de blanqueo, uno o varios estabilizadores de agente blanqueador, uno o varios agentes desespumantes, uno o varios inhibidores de la corrosión, una o varias sustancias soporte, tampones, colorantes, una o varias sustancias aromáticas, uno o varios disolventes orgánicos, uno o varios coadyuvantes de preparación de comprimidos, uno o varios agentes disgregantes, uno o varios agentes espesantes, o uno o varios solubilizadores.

45 Ejemplos de tensioactivos son en particular tensioactivos no iónicos así como mezclas de tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos con tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos preferentes son alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados, copolímeros de dibloque y multibloque de óxido de etileno y óxido de propileno y productos de reacción de sorbitano con óxido de etileno u óxido de propileno, alquilglicósidos y los denominados óxidos de amina.

50 Ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son por ejemplo compuestos de fórmula general (I)



en la que las variables se definen tal como sigue:

R^1 de manera igual o distinta se selecciona de alquilo C_1 - C_{10} lineal, preferentemente etilo y de manera especialmente preferente metilo,

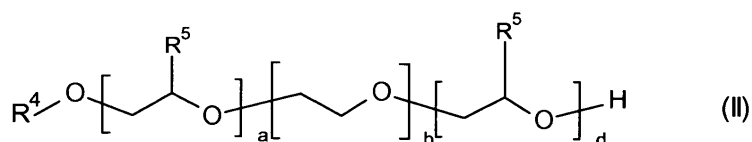
5 R^2 se selecciona de alquilo C_8 - C_{22} , por ejemplo n - C_8H_{17} , n - $C_{10}H_{21}$, n - $C_{12}H_{25}$, n - $C_{14}H_{29}$, n - $C_{16}H_{33}$ o n - $C_{18}H_{37}$,

R^3 se selecciona de alquilo C_1 - C_{10} , metilo, etilo, n -propilo, iso-propilo, n -butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n -pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n -hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n -heptilo, n -octilo, 2-etilhexilo, n -nonilo, n -decilo o iso-decilo,

10 m y n se encuentran en el intervalo de cero a 300, ascendiendo la suma de n y m al menos a uno. Preferentemente m se encuentra en el intervalo de 1 a 100 y n en el intervalo de 0 a 30.

A este respecto, en el caso de compuestos de fórmula general (I) puede tratarse de copolímeros de bloque o copolímeros estadísticos, prefiriéndose copolímeros de bloque.

Otros ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son por ejemplo compuestos de fórmula general (II)



15

en la que las variables se definen tal como sigue:

R^5 de manera igual o distinta se selecciona de alquilo C_1 - C_4 lineal, preferentemente en cada caso de manera igual y etilo y de manera especialmente preferente metilo,

R^4 seleccionado de alquilo C_6 - C_{20} , en particular n - C_8H_{17} , n - $C_{10}H_{21}$, n - $C_{12}H_{25}$, n - $C_{14}H_{29}$, n - $C_{16}H_{33}$, n - $C_{18}H_{37}$.

20 a es un número en el intervalo de 1 a 6,

b es un número en el intervalo de 4 a 20,

d es un número en el intervalo de 4 a 25.

A este respecto, en el caso de compuestos de fórmula general (II) puede tratarse de copolímeros de bloque o copolímeros estadísticos, prefiriéndose copolímeros de bloque.

25 Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de copolímeros de dibloque y multibloque, constituidos por óxido de etileno y óxido de propileno. Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de ésteres de sorbitano etoxilados o propoxilados. Igualmente son adecuados óxidos de amina o alquilglicósidos. Un resumen de otros tensioactivos no iónicos adecuados se encuentra en el documento EP-A0 851 023 y en el documento DE-A 198 19 187.

30 Pueden estar contenidas también mezclas de varios tensioactivos no iónicos distintos.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos son alquil(C_8 - C_{20})-sulfatos, alquil(C_8 - C_{20})-sulfonatos y alquil(C_8 - C_{20})-etersulfato con de una a 6 unidades de óxido de etileno por molécula.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención puede contener tensioactivo en el intervalo del 3 % al 20 % en peso.

35 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener una o varias enzimas. Ejemplos de enzimas son lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidasas.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo hasta el 5 % en peso de enzima, prefiriéndose del 0,1 % al 3 % en peso, respectivamente con respecto al contenido total de sólido de la formulación de acuerdo con la invención.

40

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios ayudantes, en particular ayudantes libres de fosfato. Ejemplos de ayudantes adecuados son silicatos, en particular disilicato de sodio y metasilicato de sodio, zeolitas, silicatos estratificados, en particular aquéllos de fórmula $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, además ácido cítrico y sus sales de metal alcalino, ácido succínico y sus sales de metal alcalino, sulfonatos de ácido graso, ácido α -hidroxipropiónico, malonatos alcalinos, sulfonatos de ácido graso, alquil- y alquenildisuccinatos, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, almidones oxidados y ayudantes poliméricos, por ejemplo policarboxilatos y poli(ácido aspártico).

En una forma de realización de la presente invención se seleccionan los ayudantes de policarboxilatos, por ejemplo sales de metal alcalino de homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico.

Como comonómeros son adecuados ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero adecuado es en particular poli(ácido acrílico), que presenta preferentemente un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 2000 g/mol a 40.000 g/mol, preferentemente de 2.000 g/mol a 10.000 g/mol, en particular de 3.000 g/mol a 8.000 g/mol. Son adecuados además los policarboxilatos copoliméricos, en particular aquéllos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

Pueden usarse también copolímeros de al menos un monómero del grupo que está constituido por ácidos mono o dicarboxílicos $C_3\text{-}C_{10}$ monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico con al menos un monómero modificado de manera hidrófila o hidrófoba, tal como se enumera a continuación.

Los monómeros hidrófobos adecuados son por ejemplo isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas tales como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno, α -olefina C_{22} , una mezcla de α -olefinas $C_{20}\text{-}C_{24}$ y poliisobuteno con en promedio de 12 a 100 átomos de C.

Los monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, así como monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alquileo. Por ejemplo se mencionan: alcohol alílico, isoprenol, (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), (met)acrilato de metoxipoli(propilenglicol), (met)acrilato de metoxipoli(butilenglicol), (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato de etoxipoli(etilenglicol), (met)acrilato de etoxipoli(propilenglicol), (met)acrilato de etoxipoli(butilenglicol) y (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Los polialquilenglicoles contienen a este respecto de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y sobre todo de 10 a 30 unidades de óxido alquileo.

Los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferentes son a este respecto ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como sales de los ácidos mencionados, tales como sus sales de sodio, potasio o de amonio.

Los monómeros que contienen grupos fosfonato especialmente preferentes son el ácido vinilfosfónico y sus sales.

Además pueden usarse también polímeros anfóteros como ayudantes.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo ayudantes en el intervalo de en total el 10 % al 50 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios co-ayudantes.

Ejemplos de co-ayudantes son fosfonatos, por ejemplo hidroxialcanofosfonatos y aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) especialmente importante como co-ayudante. Se usa preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de manera neutra y la sal de tetrasodio de manera alcalina (valor de pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se tienen en cuenta preferentemente etilendiamintetra-metilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se usan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de manera neutra, por ejemplo como sal de hexasodio del EDTMP o como sal de heptasodio y octasodio del DTPMP.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios vehículos alcalinos. Los vehículos alcalinos proporcionan por ejemplo el valor de pH de al menos 9, cuando se desea un valor de pH alcalino. Son adecuados por ejemplo carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino y metasilicatos de metal alcalino. El metal alcalino preferente es respectivamente potasio, prefiriéndose especialmente sodio.

- Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo pueden seleccionarse de sales de metales de transición o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, tales como por ejemplo complejos de sales de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno o complejos de carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno. Pueden usarse como catalizadores de blanqueo también complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos tipo trípode que contienen nitrógeno así como complejos de amino de cobalto, hierro, cobre y rutenio.
- Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios activadores de blanqueo, por ejemplo sales de N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de trimetilamonioacetonitrilo, N-acilimidadas tales como por ejemplo N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o nitrilquats (sales de trimetilamonioacetonitrilo).
- Otros ejemplos de activadores de blanqueo adecuados son tetraacetilendiamina (TAED) y tetraacetilhexilendiamina.
- Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios inhibidores de la corrosión. Por esto ha de entenderse en el presente caso aquellos compuestos que inhiben la corrosión de metal. Ejemplos de inhibidores de la corrosión adecuados son triazoles, en particular benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, además derivados de fenol tales como por ejemplo hidroquinona, brenzcatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina o pirogalol.
- En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención contienen inhibidores de la corrosión en total en el intervalo del 0,1 % al 1,5 % en peso.
- Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener una o varias sustancias soporte, por ejemplo sulfato de sodio.
- Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios agentes desespumantes, seleccionados por ejemplo de aceites de silicona y aceites de parafina.
- En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención contienen agentes desespumantes en total en el intervalo del 0,05 % al 0,5 % en peso.
- En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios ácidos, por ejemplo ácido metanosulfónico.
- En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención presentan un valor de pH en el intervalo de 5 a 14, preferentemente de 8 a 13.
- Otro objeto de la presente invención es el uso de formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina de la vajilla y utensilios de cocina. Como utensilios de cocina han de mencionarse en el contexto de la presente invención por ejemplo ollas, sartenes, cacerolas, además objetos metálicos tales como por ejemplo espumaderas, espátulas y prensaajos.
- Se prefiere el uso de formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina de objetos que presentan al menos una superficie de vidrio, que puede estar decorada o no decorada. A este respecto ha de entenderse por una superficie de vidrio en el contexto de la presente invención que el objeto en cuestión presenta al menos una pieza de vidrio, que entra en contacto con el aire ambiente y puede ensuciarse con el uso del objeto. Así, en el caso de los objetos en cuestión puede tratarse de aquéllos que esencialmente son vidriosos, tales como vasos o cuencos de vidrio. Sin embargo puede tratarse también por ejemplo de tapaderas, que presentan componentes individuales de otro material, por ejemplo tapaderas de olla con borde y asa de metal.
- La superficie de vidrio puede estar decorada, por ejemplo coloreada o impresa, o no decorada.
- Por el término "vidrio" se subsuman cualquier vidrio, por ejemplo vidrio de plomo y en particular vidrio de cal y sosa, vidrio de cristal y vidrios de borosilicato.
- Preferentemente, en el caso de la limpieza a máquina se trata de un lavado con una máquina lavavajillas (inglés: "automatic dishwashing").
- En una forma de realización de la presente invención se usa al menos una formulación de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina de vasos, jarrones de vidrio y recipientes de vidrio para cocinar.
- En una forma de realización de la presente invención se usa para la limpieza agua con una dureza en el intervalo de 1 a 30 °dH, preferentemente de 2 a 25 °dH, entendiéndose por dureza alemana en particular la dureza de calcio.
- Si se usan formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina, entonces se observa también en la limpieza a máquina repetida de objetos, que presentan al menos una superficie de vidrio, una tendencia sólo muy

baja a la corrosión del vidrio, y a decir verdad incluso cuando se limpian objetos que presentan al menos una superficie de vidrio junto con cubiertos o vajilla muy sucios. Además es claramente menos perjudicial usar una formulación de acuerdo con la invención para lavar vidrio junto con objetos de metal, por ejemplo junto con ollas, sartenes o prensaajos.

5 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de formulaciones de acuerdo con la invención, denominado de manera abreviada también procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. Para la realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención puede procederse por ejemplo de modo que se mezclan

- 10 (A) al menos un compuesto seleccionado de aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos así como sus sales y derivados,
 (B) al menos una sal de cinc,
 (C) al menos un homopolímero o copolímero de etilenimina

y dado el caso otros ingredientes (E) en una o varias etapas entre sí en presencia de agua, por ejemplo se agitan, y a continuación se separa el agua, o sea completamente o al menos parcialmente.

15 El compuesto (A), la sal de cinc (B) y la polietilenimina (C) así como el agente blanqueador (D) se han definido anteriormente.

20 En una forma de realización de la presente invención puede mezclarse, antes de que se separe el agua al menos parcialmente, con uno o varios otros ingredientes (E) para la formulación de acuerdo con la invención, por ejemplo con uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios ayudantes, en particular ayudante libre de fósforo, uno o varios co-ayudantes, uno o varios vehículos alcalinos, uno o varios catalizadores de blanqueo, uno o varios activadores de blanqueo, uno o varios estabilizadores de agente blanqueador, uno o varios agentes desespumantes, uno o varios inhibidores de la corrosión, una o varias sustancias soporte, con tampón o colorante.

25 En una forma de realización se procede de modo que se separa de la formulación de acuerdo con la invención el agua total o parcialmente, por ejemplo hasta obtener una humedad residual en el intervalo del cero al 5 % en peso, evaporándose ésta, en particular mediante secado por pulverización, granulación por pulverización o compactación.

En una forma de realización de la presente invención se separa el agua, total o parcialmente, a una presión en el intervalo de 30 kPa a 200 kPa.

En una forma de realización de la presente invención se separa el agua, total o parcialmente, a temperaturas en el intervalo de 60 °C a 220 °C.

30 Mediante el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención pueden obtenerse fácilmente formulaciones de acuerdo con la invención.

Las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención pueden proporcionarse en forma líquida o sólida, en una sola fase o en múltiples fases, como comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación, envasadas o no envasadas. El contenido de agua de formulaciones líquidas puede variar del 35 % al 90 % de agua.

35 La invención se aclara mediante ejemplos de trabajo.

Generalidades: se prestó atención a que tras la primera limpieza de las probetas en la máquina lavavajillas doméstica hasta tras la pesada y la inspección visual de los vidrios se cogieron las probetas sólo con guantes de algodón limpios para que no se distorsionara el peso o el aspecto visual de las probetas.

40 En el contexto de la presente invención designan % y ppm siempre % en peso o ppm en peso, cuando no se indique lo contrario de manera expresa y en el caso de las formulaciones de acuerdo con la invención se refieren al contenido total de sólidos.

I. Preparación de formulaciones de acuerdo con la invención

1.1 Preparación de mezclas base

45 En primer lugar se prepararon mezclas base que contenían los ingredientes de acuerdo con la tabla 1. Los ingredientes se mezclaron secos.

Tabla 1: mezclas base para ensayos con formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones de comparación

	Base-1	Base-2	Base-3
Proteasa	2,5	2,5	2,5
Amilasa	1	1	1
n-C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₉ OH	5	5	5
poli(ácido acrílico) M _w 4.000 g/mol como sal de sodio, completamente neutralizada	10	10	10
percarbonato de sodio (D.1)	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2
Na ₂ CO ₃	19,5	19,5	19,5
citrato de sodio dihidratado	0	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5
Observación: todos los datos de cantidad en g.			

Abreviaturas:

- 5 MGDA: ácido metilglicindiacético como sal de trisodio
 TAED: N,N,N',N'-tetraacetiletilendiamina, sal de disodio
 HEDP: sal de disodio del ácido hidroxietano-(1,1-difosfónico)

I.2 Preparación de formulaciones de acuerdo con la invención

10 En un vaso de precipitados de 100 ml se dispusieron 20 ml de agua destilada y se añadieron sucesivamente con agitación:

sal de cinc (B.1) o (B.2) de acuerdo con la tabla 2 (o 3)
 polietilenimina (C.1), (C.2) o (C.3) de acuerdo con la tabla 2 (o 3)

15 Se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación se añadió sal de trisodio de MGDA (A.1), disuelta en 30 ml de agua, de acuerdo con la tabla 2 (o 3). Se obtuvo una solución clara transparente. Después se añadió la mezcla base de acuerdo con la tabla 2 (o 3), se agitó de nuevo y se evaporó el agua. Se obtuvieron formulaciones de acuerdo con la invención que se sometieron a ensayo de acuerdo con la tabla 2 (o 3).

Para la preparación de las formulaciones de comparación se procedió de manera análoga, sin embargo se omitió la sal de cinc (B) o la polietilenimina (C) o ambas.

20 Cuando se dosificaron durante el ensayo de la máquina lavavajillas con marcha permanente (o en el ensayo de inmersión) las correspondientes proporciones de la mezcla base separadas de la solución acuosa de (A.1), (B) o (C), se obtuvieron los mismos resultados que cuando se sometió a prueba la formulación secada con las mismas cantidades de principios activos. Por tanto no depende del orden de la dosificación.

- (B.1): ZnSO₄·7 H₂O. Los datos de cantidad son con respecto a cinc.
 (B.2): ZnO. Los datos de cantidad son con respecto a cinc.
 25 (C.1): homopolímero de polietilenimina, M_w 800 g/mol, DB = 0,63
 (C.2): homopolímero de polietilenimina, M_w 5.000 g/mol, DB = 0,67
 (C.3): homopolímero de polietilenimina, M_w 25.000 g/mol, DB = 0,70

II. Uso de formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones de comparación para la limpieza a máquina de vidrios

30 La prueba de formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones de comparación se realizó tal como sigue.

II.1 Procedimiento de prueba de máquina lavavajillas con marcha permanente

máquina lavavajillas: Miele G 1222 SCL
 programa: 65 °C (con prelavado)

artículo a lavar: 3 copas de champán “GILDE”, 3 vasos para chupitos, “INTERMEZZO”

5 Para la limpieza se colocaron los vidrios en la cesta para la vajilla superior de la máquina lavavajillas. Como lavavajillas se usaron respectivamente 25 g de formulación de acuerdo con la invención o de formulación de comparación de acuerdo con la tabla 2, especificando en cada caso individualmente la tabla 2 los componentes activos (A.1), dado el caso (B), dado el caso (C) y la mezcla base de la formulación de acuerdo con la invención. Se lavó a una temperatura de aclarado de 55 °C. La dureza del agua se encontraba respectivamente en el intervalo de cero a 2 °dH. Se lavó respectivamente durante 100 ciclos de lavado, es decir se dejó transcurrir el programa 100 veces. La evaluación se realizó de manera gravimétrica y visualmente tras 100 ciclos de lavado. El peso de los vidrios se determinó antes del inicio del primer ciclo de lavado y tras el secado después del último ciclo de lavado. La pérdida de peso es la diferencia de los dos valores.

10 Además de la evaluación gravimétrica se asignó una valoración visual del artículo a lavar tras 100 ciclos en una cámara oscurecida bajo la luz detrás de un diafragma perforado usando una escala de puntuación de 1 (muy mal) a 5 (muy bien). A este respecto se determinaron respectivamente puntuaciones para corrosión superficial / enturbiamiento o corrosión de líneas.

15 11.2 Procedimiento de prueba de ensayo de inmersión

Utensilios:

20 olla de acero inoxidable (volumen de aproximadamente 6 litros) con tapadera con orificio para el termómetro de contacto
inserto de base en rejilla con soporte para la olla de acero inoxidable
agitador magnético con varillas agitadoras, termómetro de contacto, tapón de goma con orificio

Condiciones de ensayo:

25 temperatura: 75 °C
tiempo: 72 horas
5 litros de agua destilada o agua con dureza de agua definida (“agua dura”)
Como probeta se usó en cada caso una copa de champán y un vaso para chupitos de la empresa Libbey (NL), material: vidrio de cal y soda.

Realización del ensayo:

30 En primer lugar se lavaron, para fines de pretratamiento, las probetas en una máquina lavavajillas doméstica (Bosch SGS5602) con 1 g de tensioactivo ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$) y 20 g de ácido cítrico para eliminar suciedades eventuales. Se secaron las probetas, se determinó su peso y se fijaron sobre el inserto de base en rejilla.

35 Se llenó la olla de acero inoxidable con 5,5 litros de agua y se añadieron 25 g de formulación de acuerdo con la invención o formulación de comparación, especificando en cada caso de manera individual la tabla 3 los componentes activos (A.1), dado el caso (B), dado el caso (C) y la mezcla base de la formulación de acuerdo con la invención o la formulación de comparación. Se agitó el baño de limpieza así obtenido con ayuda del agitador magnético a 550 revoluciones por minuto. Se instaló el termómetro de contacto y se tapó la olla de acero inoxidable con la tapadera, para que no pudiera evaporarse agua durante el ensayo. Se calentó hasta 75 °C y se colocó el inserto de base en rejilla con las dos probetas en la olla de acero inoxidable, prestando atención a que las probetas se sumergieran completamente en el líquido.

40 Tras la finalización del ensayo se sacaron las probetas y se enjuagaron con agua destilada fluyente. Después se lavaron las probetas en la máquina lavavajillas doméstica con una formulación que estaba compuesta de 1 g de tensioactivo ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$) y 20 g de ácido cítrico, de nuevo con el programa a 55 °C para eliminar deposiciones eventuales.

45 Para la evaluación del desgaste gravimétrico se pesaron las probetas secas. A continuación se realizó la evaluación visual de las probetas. Según esto se evaluó la superficie de las probetas con respecto a la corrosión de líneas (estrías en el vidrio) y la corrosión de enturbiamiento (enturbiamiento superficial).

Las valoraciones se realizaron según el siguiente esquema.

Corrosión de líneas:

50 L5: no puede distinguirse ninguna línea
L4: en muy pocas zonas baja formación de líneas, corrosión de líneas tenue
L3: en algunas zonas corrosión de líneas
L2: en varias zonas corrosión de líneas
L1: corrosión de líneas muy marcada

Enturbiamiento del vidrio

- T5: no puede distinguirse ningún enturbiamiento
- T4: en muy pocas zonas bajo enturbiamiento
- T3: en algunas zonas enturbiamientos
- 5 T2: en varias zonas enturbiamientos
- T1: enturbiamiento muy marcado por casi toda la superficie del vidrio

En la descarga se permitieron también notas intermedias (por ejemplo L3-4):

- 10 Si en lugar de agua se usó agua dura con 2 °dH para los ensayos, entonces las formulaciones de acuerdo con la invención eran igualmente siempre superiores a las correspondientes formulaciones de comparación, en cuanto a la inhibición de la corrosión de vidrio.

II.3 Resultados

Los resultados están resumidos en las tablas 2 y 3.

Tabla 2: resultados del ensayo con máquina lavavajillas (marcha permanente)

Ejemplo	Mezcla base: [g]	(A.1) [g]	(B) [ml]	(C) [mg]	Pérdida de peso copa de champán [mg]	Pérdida de peso vaso de chupito [mg]	Evaluación visual copa de champán	Evaluación visual vaso de chupito
V-1	base-1: 13,75	11,25	---	---	60,1	26	L1, T1	L1, T2
V-2	base-2: 19,37	5,63	---	---	42,8	23	L1-2, T2	L2, T2
V-3	base-3: 21,25	3,75	---	---	36,7	19	L2, T2-3	L2, T2
V-4	base-3: 21,25	3,75	240 (B.1)	---	11	6	L4, T4	L4, T4-5
V-5	base-3: 21,25	3,75	120 (B.1)	---	16	7	L4, T4-5	L4, T4
V-6	base-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	---	24	11	L3, T2-3	L3, T2
7	base-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	130 (C.1)	4,8	2,6	L5, T5	L5, T5
8	base-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	130 (C.2)	5,7	2,7	L5, T5	L5, T5
9	base-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	130 (C.3)	7,2	3,1	L5, T4-5	L4-5, T4-5
10	base-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	65 (C.1)	6,9	3,2	L5, T5	L4-5, T5
11	base-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	65 (C.2)	7,4	3,9	L5, T4-5	L4-5, T4-5
12	base-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	65 (C.3)	8,6	4,2	L4-5, T4-5	L4-5, T4-5
13	base-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	65 (C.1)	5,2	2,6	L4-5, T5	L5, T5
14	base-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	65 (C.2)	6	2,7	L4-5, T5	L4-5, T5
15	base-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	65 (C.3)	7,3	3,6	L4-5, T4-5	L4-5, T5
16	base-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	32 (C.1)	7,1	4,4	L5, T4	L5, T4-5
17	base-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	32 (C.2)	7,4	4,7	L4-5, T4-5	L4, 5, T4
18	base-3: 21,25	3,75	20 (B.1)	32 (C.1)	6	3,4	L5, T4-5	L5, T5
19	base-3: 21,25	3,75	20 (B.1)	32 (C.2)	6,8	3,9	L5, T4-5	L5, T5
20	base-3: 21,25	3,75	20 (B.1)	16 (C.1)	6,8	4,1	L4-5, T4-5	L4-5, T4-5
21	base-3: 21,25	3,75	20 (B.1)	16 (C.2)	7,8	4,8	L4, T4-5	L4, T4-5

(continuación)

Ejemplo	Mezcla base: [g]	(A.1) [g]	(B) [ml]	(C) [mg]	Pérdida de peso copa de champán [mg]	Pérdida de peso vaso de chupito [mg]	Evaluación visual copa de champán L4, T4	Evaluación visual vaso de chupito L4-5, T4
22	base-2: 19,37	5,63	40 (B.1)	32 (C.1)	9,4	6,8		

Tabla 2 (continuación): resultados del ensayo con máquina lavavajillas (marcha permanente)

Ejemplo	Mezcla base [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Pérdida de peso copa de champán [mg]	Pérdida de peso vaso de chupito [mg]	Evaluación visual copa de champán	Evaluación visual vaso de chupito
23	base-3: 21,25	3,75	80 (B.2)	32 (C.1)	6,9	4,2	L4, T4-5	L4, T4
24	base-3: 21,25	3,75	40 (B.2)	32 (C.1)	7,3	4,3	L4, T4	L4, T4
25	base-3: 21,25	3,75	20 (B.2)	32 (C.1)	7,8	4,9	L4, T4	L4, T4

Tabla 3: ensayo de inmersión

Ejemplo	Mezcla base, [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Pérdida de peso copa de champán [mg]	Pérdida de peso vaso de chupito [mg]	Evaluación visual copa de champán	Evaluación visual vaso de chupito
V-I.1	base-3: 21,25	3,75	---	---	169,20	95,10	L2, T2	L2, T3
V-I.2	base-3: 21,25	3,75	40	---	118,60	63,70	L3, T2-3	L3, T3
V-I.3	base-3: 21,25	3,75	240	---	74,60	41,00	L3-4, T3-4	L4, T3-4
I.4	base-3: 21,25	3,75	30	48 (C.1)	49,40	26,30	L3-4, T4-5	L4-5, T4-5
I.5	base-3: 21,25	3,75	30	48 (C.2)	76,70	40,40	L3-4, T4	L3-4, T3-4
I.6	base-3: 21,25	3,75	40	65 (C.1)	42,50	23,60	L4, T4-5	L4-5, T4-5
I.7	base-3: 21,25	3,75	40	65 (C.2)	61,90	32,00	L3-4, T4	L3-4, T3-4
I.8	base-3: 21,25	3,75	80	130 (C.1)	41,90	22,00	L4, T4-5	L4-5, T4-5
I.9	base-3: 21,25	3,75	80	130 (C.2)	58,90	30,60	L3-4, T4	L3-4, T3-4
I.10	base-3: 21,25	3,75	240	390 (C.1)	28,40	15,30	L4-5, T5	L4-5, T5
I.11	base-3: 21,25	3,75	240	390 (C.2)	34,50	18,20	L4-5, T4-5	L4, T4-5

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n que contiene
- (A) en total, en el intervalo del 1 al 50 % en peso, al menos un compuesto, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y la sal de trisodio de MGDA,
- 5 (B) en total, en el intervalo del 0,05 al 0,4 % en peso, al menos una sal de cinc, indicada como Zn,
- (C) en total, del 0,05 al 2 % en peso, al menos un homopol3mero o un copol3mero de etilenimina y
- (D) dado el caso del 0,5 al 15 % en peso de agente blanqueador (D), en cada caso con respecto al contenido de s3lidos de la respectiva formulaci3n.
2. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, **caracterizada porque** est3 libre de fosfatos y polifosfatos.
- 10 3. Formulaci3n seg3n las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** se selecciona (C) de homopol3meros de etilenimina, lineales o ramificados, y copol3meros de injerto de la etilenimina.
4. Formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la sal de cinc se selecciona de ZnCl₂, ZnSO₄, acetato de cinc, citrato de cinc, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ y galato de cinc.
5. Formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** es s3lida a temperatura ambiente.
- 15 6. Formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** contiene agua en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso.
7. Formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** contiene
- (D) al menos un agente blanqueador seleccionado de agentes blanqueadores de ox3geno y agentes blanqueadores que contienen cloro.
- 20 8. Uso de formulaciones seg3n una de las reivindicaciones 1 a 7 para la limpieza a m3quina de vajilla y utensilios de cocina.
9. Uso de formulaciones seg3n una de las reivindicaciones 1 a 7 para la limpieza a m3quina de objetos que presentan al menos una superficie de vidrio que puede estar decorada o no decorada.
- 25 10. Uso seg3n las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** se trata en el caso de la limpieza a m3quina de un lavado o de una limpieza con una m3quina lavavajillas.
11. Uso seg3n una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** se usa al menos una formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 7 para la limpieza a m3quina de vasos, jarrones de cristal y recipientes de vidrio para cocinar.
- 30 12. Procedimiento para la preparaci3n de formulaciones seg3n una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se mezclan entre s3
- (A) al menos un compuesto seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y la sal de trisodio de MGDA,
- (B) al menos una sal de cinc,
- (C) al menos un homopol3mero o un copol3mero de etilenimina
- 35 (D) y dado el caso al menos un agente blanqueador seleccionado de agentes blanqueadores de ox3geno y agentes blanqueadores que contienen cloro,
- y dado el caso otros ingredientes, en una o varias etapas en presencia de agua y a continuaci3n se separa el agua.
13. Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 12, **caracterizado porque** se separa el agua mediante secado por pulverizaci3n, granulaci3n por pulverizaci3n o compactaci3n.