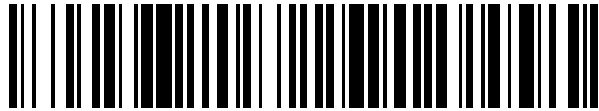


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 011**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2012 E 12795809 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2788466**

54 Título: **Uso de preparaciones para la limpieza a máquina de la vajilla**

30 Prioridad:

09.12.2011 EP 11192855

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

27.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FISCHER, SONJA;
TROPSCH, JÜRGEN;
WEBER, HEIKE y
ETTL, ROLAND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 568 011 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

Uso de preparaciones para la limpieza a máquina de la vajilla

La presente invención se refiere al uso de preparaciones que contienen

(a1) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de

- 5 (a1.1) al menos una N-vinilamida,
 (a1.2) acetato de vinilo,
 (a1.3) al menos un poliéter,
 (a1.4) eventualmente al menos otro comonomero,

(a2) al menos un alcoxilato de fórmula general (I)



en la que las variables se definen tal como sigue:

- 15 R^1 alquilo C_8-C_{24} , lineal o ramificado,
 R^2 alquilo C_1-C_{10} , en cada caso igual o distinto, lineal o ramificado, o hidrógeno,
 R^3 hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , lineal o ramificado,
 m un número en el intervalo de 1 a 100,

en formulaciones para la limpieza de la vajilla automática.

Además, la presente invención se refiere al uso de determinados copolímeros.

20 A las formulaciones para la limpieza de la vajilla a máquina se les plantea requerimientos exigentes. Además de la propia limpieza libre de residuos se quiere conseguir que la vajilla, objetos metálicos y vidrios brillen de manera impecable. Hasta aproximadamente 2001 se dosificaban por tanto en muchos casos un agente de limpieza, un agente de aclarado y una denominada sal regeneradora de manera separada en la máquina lavavajillas, correspondiéndole a la sal regeneradora la unión de los iones calcio e iones magnesio y teniendo el agente de aclarado la tarea de proporcionar un escurrimiento superficial del agua sobre el artículo a lavar y de impedir la formación de manchas de cal y agua.

25 Los lavavajillas "3 en 1" introducidos desde entonces combinan la función de agente de limpieza, agente de aclarado y sal regeneradora en un producto. Debido a ello no le corresponde al consumidor un llenado posterior de agente de aclarado y sal en la máquina lavavajillas. La integración de otras funciones (por ejemplo protección frente a la corrosión de vidrio y protección frente al empañado de plata) condujo al desarrollo de productos x en 1 (con por ejemplo x = 6 o 9) o "todo en uno".

30 El documento WO 2008/132131 da a conocer el uso de una combinación de al menos un alcoxilato de alcohol, al menos un etoxilato de alcohol de cadena corta, al menos un polímero que contiene grupos sulfonato y/o al menos un policarboxilato modificado de manera hidrófila y eventualmente un policarboxilato, junto con otras partes constituyentes generalmente habituales, para la mejora del rendimiento de aclarado en lavavajillas a máquina que contienen fosfato y en lavavajillas a máquina libre de fosfatos.

35 El documento DE 102 33 834 A da a conocer como tensioactivos no iónicos, en agentes para la limpieza de la vajilla a máquina, alcoholes alcoxilados, preferentemente alcoholes primarios etoxilados con 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol. Se prefieren etoxilatos de alcohol de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, tal como alcohol de coco, alcohol palmítico, alcohol graso de sebo o alcohol oleílico, con en promedio de 2 a 8 mol de OE por mol de alcohol.

40 En muchos lavavajillas "X en 1" o "todo en uno" aún no se consigue el buen resultado de aclarado que puede conseguirse con el uso del agente de aclarado separado, concretamente el escurrido del agua libre de bandas y libre de gotas de la vajilla, de modo que ésta se obtenga brillante y sin gotas de agua secadas (*spotting*, formación de manchas). Se mostró además que puede mejorarse aún la formación de película (*filming*) durante el lavado en particular en agua algo más dura, o sea a 10 °dH y más. A este respecto se entiende por formación de película la formación de una capa plana (indeseada). Los valores de formación de película son según esto mejor cuanto más uniformes y más bajas se produzcan las capas sobre las superficies de los objetos que van a lavarse.

Por tanto existía el objetivo de facilitar formulaciones que pudieran usarse en lavavajillas "X en 1" o "todo en uno", de modo que pudieran dosificarse el o los agentes de aclarado por ejemplo por medio de comprimidos en el ciclo de lavado principal, sin embargo de modo que se observara sólo en el ciclo de aclarado una buena acción.

50 De manera correspondiente a esto se encontró el uso de preparaciones definidas anteriormente en formulaciones para la limpieza de la vajilla a máquina, denominadas de manera abreviada también preparaciones usadas de acuerdo con la invención.

Las preparaciones usadas de acuerdo con la invención contienen

(a1) al menos un copolímero, denominado de manera abreviada también copolímero (a1). El copolímero (a1) puede obtenerse mediante copolimerización de

5 (a1.1) al menos una N-vinilamida, por ejemplo N-vinilformamida o N-vinilacetamida, preferentemente al menos una N-vinillactama, por ejemplo N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama,

(a1.2) acetato de vinilo,

(a1.3) al menos un poliéter,

(a1.4) eventualmente al menos otro comonómero, por ejemplo ácido (met)acrílico, (met)acrilonitrilo y (met)acrilatos de alquilo C₁-C₄.

10 Ejemplos de poliéteres (a1.3) adecuados son polibutilenglicoles, que pueden obtenerse mediante la polimerización de 2,3-dimetiloxirano o 2-etiloxirano. Los poliéteres (a1.3) preferentes se seleccionan de polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrahidrofurano, y de polímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno y/o 2,3-dimetiloxirano o 2-etiloxirano. En el caso de polímeros mixtos mencionados anteriormente de óxido de etileno y
15 óxido de propileno y/o 2,3-dimetiloxirano o 2-etiloxirano puede tratarse de copolímeros estadísticos o de copolímeros de bloque, por ejemplo pueden ser de óxido de etileno y óxido de propileno aquéllos del tipo AB o del tipo ABA.

El poliéter (a1.3) puede estar eterificado por un lado o por los dos lados con alcohól C₁-C₂₀ o un agente de alquilación, en cada caso de manera igual o distinta, preferentemente con alcohól C₁-C₁₈, por ejemplo con metanol, etanol, n-butanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol, n-pentanol, n-hexanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol, alcohol n-dodecílico, n-tridecanol, n-hexadecanol o n-octadecanol.

20 En otra forma de realización de la presente invención es poliéter (a1.3) un diol.

En una forma de realización de la presente invención tiene poliéter (a1.3) un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 1.000 a 100.000 g/mol, preferentemente de 1.500 a 35.000 g/mol, de manera especialmente preferente 10.000 g/mol. Los pesos moleculares promedio M_w se determinan partiendo del índice de OH medido de acuerdo con la norma DIN 53240 o mediante cromatografía de permeación en gel (CPG).

25 En una forma de realización preferente de la presente invención se trata en el caso del copolímero (a1) de un copolímero de injerto, en el que al menos un poliéter (a1.3) sirve como base de injerto, sobre la que están injertados N-vinilamida (a1.1), acetato de vinilo (a1.2) y eventualmente al menos otro comonómero (a1.4), por ejemplo mediante copolimerización por radicales.

30 En una forma de realización de la presente invención, en aquellos copolímeros (a1) que son copolímeros de injerto están injertados de manera estadística en las cadenas laterales N-vinilamida (a1.1), acetato de vinilo (a1.2) y eventualmente al menos otro comonómero (a1.4). En otra forma de realización de la presente invención, las ramas de aquellos copolímeros (a1) que son copolímeros de injerto contienen en cada caso sólo N-vinilamida (a1.1) introducida de manera polimerizada o sólo acetato de vinilo (a1.2) o eventualmente sólo otro comonómero (a1.4).

35 Ejemplos de otros comonómeros (a1.4) adecuados son ácido (met)acrílico, (met)acrilonitrilo y (met)acrilatos de alquilo C₁-C₄, preferentemente ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de n-butilo. En una forma de realización de la presente invención presenta el copolímero (a1) un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 90.000 a 140.000 g/mol, determinado mediante CPG.

40 En una forma de realización de la presente invención presenta el copolímero (a1) un valor K según Fikentscher en el intervalo de 10 a 60, preferentemente de 15 a 40, medido en una solución etanólica al 1 % en peso a temperatura ambiente.

45 En una forma de realización de la presente invención contiene el copolímero (a1) introducido de manera polimerizada: N-vinilamida (a1.1) en total en el intervalo del 30 % al 80 % en peso, preferentemente del 40 % al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 % al 60 % en peso, acetato de vinilo (a1.2) en total en el intervalo del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 15 % al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 25 % al 35 % en peso,
poliéter (a1.3) en total en el intervalo del 10 % al 50 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 25 % en peso y de manera muy especialmente preferente hasta el 20 % en peso, comonómero(s) (a1.4) en total en el intervalo del cero % al 10 % en peso, en cada caso con respecto a la masa del copolímero total (a1).

50 Las preparaciones usadas de acuerdo con la invención contienen además

(a2) al menos un alcoxilato de fórmula general (I),



denominado de manera abreviada también alcoxilato (a2), en el que las variables se definen tal como sigue:

- R¹ alquilo C₈-C₂₄, ramificado o preferentemente lineal, por ejemplo n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo,
- 5 R² alquilo C₁-C₁₀, en cada caso igual o distinto, lineal o ramificado, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-amilo, iso-pentilo; n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-octilo, n-decilo, iso-decilo, de manera especialmente preferente metilo o preferentemente hidrógeno,
- R³ hidrógeno o alquilo C₁-C₄, ramificado o preferentemente lineal, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, de manera especialmente preferente metilo o n-butilo,
- 10 m un número en el intervalo de 1 a 100. El número m designa un valor promedio y puede ser un número entero, sin embargo no debe ser un número entero.

Los alcoxilatos de fórmula (I), cuando se selecciona m mayor de 1 y al menos dos R² son distintos entre sí, pueden ser copolímeros estadísticos o copolímeros de bloque, preferentemente son copolímeros de bloque. En formas de realización, en las que los grupos R² son distintos y m se selecciona mayor de 3, preferentemente mayor de 5, pueden estar distribuidas las distintas unidades de alcóxido de manera estadística o pueden estar dispuestas a modo de bloque en el alcoxilato (a2), prefiriéndose a modo de bloque.

15

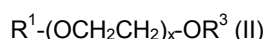
Los alcoxilatos (a2) preferentes son alcanoles primarios alcoxilados, preferentemente etoxilados con 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol. Se prefieren especialmente alcoxilatos de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, tal como alcohol de coco, alcohol palmítico, alcohol graso de sebo o alcohol oleílico, etoxilados con en promedio de 2 a 8 mol de OE por mol de alcohol C₈-C₁₈. A modo de ejemplo se mencionan en particular alcanoles C₁₂-C₁₄, etoxilados con en promedio 3 o 4 mol de OE por mol de alcohol, alcanoles C₉-C₁₁, etoxilados con en promedio 7 mol de OE por mol de alcohol, alcoholes C₁₃-C₁₅, etoxilados con en promedio 3, 5, 7 u 8 mol de OE por mol de alcohol, así como alcoholes C₁₂-C₁₈, etoxilados con en promedio 5 mol de OE por mol de alcohol.

20

A modo de ejemplo se mencionan adicionalmente

- 25 - mezclas de oxoalcoholes C₁₃ a C₁₅, alcoxilados con 9 mol de óxido de etileno y 2 mol de óxido de butileno por mol,
- iso-alcoholes C₁₀, alcoxilados con 10 mol de óxido de etileno y en promedio 1,5 mol de óxido de 1,2-penteno,
- alcoholes grasos C₁₀ a C₁₂, alcoxilados con 9 mol de óxido de etileno y 5 mol de óxido de propileno,
- 30 - oxoalcoholes C₁₃ a C₁₅, alcoxilados con en promedio 4,46 mol de óxido de etileno + 0,86 mol de óxido de butileno, terminados con grupos terminales de manera sencilla con un grupo metilo,
- 2-propilheptanol, alcoxilado con 4,5 mol de óxido de etileno y en promedio 0,9 mol de óxido de propileno y mezclas de al menos dos de los alcoxilatos (a2) mencionados anteriormente.

De los alcoxilatos de fórmula (I) se prefieren etoxilatos de fórmula (II)



35 con

- R¹ un resto alquilo C₁₆-C₁₈ lineal,
- R³ alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o preferentemente hidrógeno,
- x en el intervalo de 8 a 10, preferentemente 8, 9 o 10.

Los etoxilatos especialmente preferentes de fórmula (II) son aquéllos a base de alcoholes grasos de sebo (alcoholes C₁₆-C₁₈) con en promedio 9 mol de óxido de etileno por mol de alcohol graso de sebo.

40

Los alcanoles C₁₆-C₁₈ lineales preferentes son n-hexadecanol y n-octadecanol. Estos pueden obtenerse mediante hidrogenación de grasa de sebo natural. Sin embargo es adecuado también el alcohol C₁₇ lineal.

Como alcohol graso de sebo se conocen también mezclas de alcanoles C₁₆ y C₁₈ lineales de origen natural. Los alcoholes de grasa de sebo presentan en baja proporción proporciones insaturadas, en particular proporciones de alcoholes C₁₆ y C₁₈ monoinsaturados o poliinsaturados. Éstas ascienden sin embargo, con respecto a la cantidad de alcohol, en general a como máximo el 5 % en peso, preferentemente a del 0,1 % al 2 % en peso. En el contexto de la presente invención deben incluirse en alcanoles C₁₆-C₁₈ preferentemente alcoholes grasos de sebo debido a la impurificación sólo insignificante con alcanoles insaturados.

45

En una forma de realización de la presente invención contienen las preparaciones usadas de acuerdo con la invención copolímero (a1) en el intervalo del 1 % al 60 % en peso y alcoxilato (a2) del 40 % al 99 % en peso, prefiriéndose del 1 % al 50 % en peso de copolímero (a1) y del 50 % al 99 % en peso de alcoxilato (a2).

50

- 5 En una forma de realización de la presente invención se encuentran el copolímero (a1) y el alcoxilato (a2) en preparaciones usadas de acuerdo con la invención como solución sólida. A este respecto debe designar el término "solución sólida" un estado en el que está distribuido el copolímero (a1) de manera microdispersa o en el caso ideal de manera molecularmente dispersa en una matriz sólida de alcoxilato (a2), tal como puede mostrarse por ejemplo mediante microscopía.
- En una forma de realización de la presente invención se encuentran las preparaciones usadas de acuerdo con la invención (a) como polvo soluble en agua que puede deslizarse y que puede fluir.
- 10 En una forma de realización de la presente invención se encuentran las preparaciones usadas de acuerdo con la invención (a) como polvo con un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 100 a 1500 μm . En otra forma de realización de la presente invención se encuentran las preparaciones usadas de acuerdo con la invención (a) como granulados.
- 15 En otra forma de realización de la presente invención se encuentran las preparaciones usadas de acuerdo con la invención (a) como mezclas compactas o como capa, por ejemplo como esferas o semiesferas para comprimidos para máquinas lavavajillas o como revestimientos de comprimidos completos para máquinas lavavajillas o como revestimientos de partes de comprimidos para máquinas lavavajillas, por ejemplo superficies individuales o secciones de superficies de comprimidos para máquinas lavavajillas.
- 20 Si se usan preparaciones usadas de acuerdo con la invención como o para la preparación de formulaciones para la limpieza de la vajilla, entonces se obtiene la vajilla que está limpiada de manera excelente y en particular que presenta pocas manchas de cal. Además, la vajilla lavada usando las formulaciones descritas anteriormente muestra propiedades de formación de película muy buenas.
- 25 Otro objeto de la presente invención es el uso de preparaciones usadas de acuerdo con la invención en formulaciones para la limpieza de la vajilla a máquina, denominado de manera abreviada también uso de acuerdo con la invención. Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la limpieza de la vajilla a máquina usando al menos una formulación usada de acuerdo con la invención. Otro objeto de la presente invención son formulaciones para la limpieza de la vajilla a máquina, que contienen al menos una preparación usada de acuerdo con la invención, por ejemplo en el intervalo del 0,1 % al 20 % en peso, con respecto a la formulación usada de acuerdo con la invención.
- En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones usadas de acuerdo con la invención:
- 30 (a) en total en el intervalo del 0,1 % al 20 % en peso de al menos una preparación usada de acuerdo con la invención, preferentemente del 0,5 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 10 % en peso.
- (b) en total en el intervalo del 0 % al 10 % en peso de tensioactivo no iónico, que es distinto del copolímero (a1) y del alcoxilato (a2), denominado de manera abreviada también tensioactivo (b),
- 35 (c) en total en el intervalo del 0 % al 20 % en peso de uno o varios policarboxilatos, denominados de manera abreviada también policarboxilato (c),
- (d) en total en el intervalo del 0 % al 50 % en peso de agentes formadores de complejo, que son distintos de fosfatos inorgánicos, denominados de manera abreviada también agentes formadores de complejo (d),
- 40 (e) en total en el intervalo del 0 % al 70 % en peso de uno o varios fosfatos inorgánicos, denominados de manera abreviada también fosfato (e),
- (f) en total en el intervalo del 0 % al 60 % en peso de otros ayudantes y coayudantes, que son distintos en cada caso de los agentes formadores de complejo (d), denominados de manera abreviada también ayudantes (f) o coayudantes (f),
- 45 (g) en total en el intervalo del 0 % al 30 % en peso de agentes de blanqueo, denominados de manera abreviada también agentes de blanqueo (g), y eventualmente activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo,
- (h) en total en el intervalo del 0 % al 8 % en peso de enzima(s),
- (i) en total en el intervalo del 0 % al 50 % en peso de uno o varios aditivos adicionales, y eventualmente agua.
- A este respecto se refieren las indicaciones en % en peso al contenido total en sólidos de la formulación usada de acuerdo con la invención.
- 50 En una forma de realización de la presente invención presentan las formulaciones usadas de acuerdo con la invención un valor de pH en el intervalo de 5 a 14, preferentemente de 8 a 13.
- En una forma de realización de la presente invención pueden presentar las formulaciones usadas de acuerdo con la invención un contenido en agua en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a todo el contenido en sólidos de la formulación usada de acuerdo con la invención.
- 55 El tensioactivo (b) puede designarse a continuación también como componente (b). El policarboxilato (c) puede designarse a continuación también como componente (c). El agente formador de complejo (d) puede designarse a continuación también como componente (d), etc. Preferentemente contienen las formulaciones usadas de acuerdo

con la invención al menos una sustancia seleccionada del componente (b) al componente (i), siendo el componente (i) distinto de agua.

5 En una forma de realización de la presente invención se seleccionan los aditivos (i) de tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, vehículos alcalinos, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, colorantes, aromas, cargas, disolventes orgánicos, coadyuvantes de preparación de comprimidos, disgregantes, espesantes y solubilizadores.

Los componentes (b) a (i) se describen en más detalle a continuación a modo de ejemplo.

Además de los tensioactivos no iónicos del componente (a) contenidos en las preparaciones usadas de acuerdo con la invención (a) pueden contener las formulaciones usadas de acuerdo con la invención hasta el 10 % en peso de tensioactivo(s) (b), por ejemplo tensioactivos no iónicos de débil o baja formación de espuma.

10 Preferentemente, las formulaciones usadas de acuerdo con la invención contienen tensioactivo (b) en total en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,25 % al 5 % en peso.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el tensioactivo (b) de copolímeros de dibloque y multibloque, constituidos por alcohol C₁-C₂₀, óxido de etileno y óxido de propileno.

15 En otra forma de realización de la presente invención se selecciona el tensioactivo (b) de productos de reacción de ésteres de sorbitano con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Otros tensioactivos adecuados (b) 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-A 0 851 023 y en el documento DE-A 198 19 187.

20 En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones usadas de acuerdo con la invención una mezcla de varios tensioactivos (b) distintos.

En una forma de realización de la presente invención contiene la preparación usada de acuerdo con la invención al menos un policarboxilato (c), por ejemplo sales de metal alcalino de homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico. Preferentemente contienen las formulaciones usadas de acuerdo con la invención en total en el intervalo del 0,1 % al 20 % en peso de policarboxilato(s) (c).

25 Como comonómeros de copolímeros de ácido (met)acrílico son adecuados ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero de ácido acrílico 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 (c), en particular aquéllos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

30

Pueden usarse también copolímeros de al menos un monómero del grupo que está constituido por ácidos mono o dicarboxílicos C₃-C₁₀ 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.

35

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 C₂₂, una mezcla de α-olefinas C₂₀-C₂₄ y poliisobuteno con en promedio de 12 a 100 átomos de C.

40 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 metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de metoxipolibutilenglicol, (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato de etoxipolietilenglicol, (met)acrilato de etoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de etoxipolibutilenglicol 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.

45

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-hidroxi-propanosulfónico, 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, sulfometilmecrilamida así como sales de los ácidos mencionados, tales como sus sales de sodio, potasio o de amonio.

50

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

En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones usadas de acuerdo con la invención agentes formadores de complejo (d) en el intervalo de hasta el 50 % en peso, por ejemplo al menos el 0,1 % en peso, preferentemente del 1 % al 45 % en peso y de manera especialmente preferente del 1 % al 40 % en peso. Los agentes formadores de complejo (d) preferentes se seleccionan de aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos y sus sales, en particular sales de metales alcalinos, así como sus derivados, tales como por ejemplo ésteres metílicos.

Por aminocarboxilatos se entiende en el contexto de la presente invención ácido nitrilotriacético y aquellos compuestos orgánicos que presentan un grupo amino terciario que presenta uno o dos grupos $\text{CH}_2\text{-COOH}$, que (tal como se ha mencionado anteriormente) puede o pueden estar parcial o completamente neutralizados. Por poliaminocarboxilatos se entiende en el contexto de la presente invención aquellos compuestos orgánicos que presentan al menos dos grupos amino terciario, que presentan independientemente entre sí en cada caso uno o dos grupos $\text{CH}_2\text{-COOH}$, que (tal como se ha mencionado anteriormente) puede o pueden estar parcial o completamente neutralizados.

En otra forma de realización de la presente invención se seleccionan los aminocarboxilatos de aquellos compuestos orgánicos que presentan un grupo amino secundario que presenta uno o dos grupos $\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-COOH}$, que (tal como se ha mencionado anteriormente) puede o pueden estar parcial o completamente neutralizados. En otra forma de realización de la presente invención se seleccionan los poliaminocarboxilatos de aquellos compuestos orgánicos que presentan al menos dos grupos amino secundario que presentan en cada caso un grupo $\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-COOH}$, que (tal como se ha mencionado anteriormente) puede estar parcial o completamente neutralizado.

Los aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos especialmente preferentes se seleccionan de ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético y ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutamindiacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiamindisuccínico, ácido aspártico-diacético así como sus sales, por ejemplo sus sales de metales alcalinos, en particular sus sales de potasio y de sodio. Los agentes formadores de complejo especialmente preferentes (d) son ácido metilglicindiacético y sus sales.

Como componente (e) puede contener la formulación usada de acuerdo con la invención fosfato (e) en el intervalo de hasta el 70 % en peso, por ejemplo en el intervalo del 5 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 20 % al 55 % en peso.

Ejemplos de fosfatos (e) son en particular fosfatos de metales alcalinos y fosfatos de metales alcalinos poliméricos que pueden seleccionarse en forma de sus sales alcalinas, neutras o ácidas de sodio o de potasio. Ejemplos de fosfatos (e) de este tipo son fosfato de trisodio, difosfato de tetrasodio, dihidrogenodifosfato de disodio, tripolifosfato de pentasodio, el denominado hexametafosfato de sodio, fosfato de trisodio oligomérico con un grado de oligomerización de 5 a 1000, preferentemente de 5 a 50, y las correspondientes sales de potasio o mezclas de hexametafosfato de sodio y las correspondientes sales de potasio, o mezclas de sales de sodio y de potasio. Los fosfatos (e) preferentes son fosfatos de metal alcalino, en particular trifosfato de pentasodio o trifosfato de pentapotasio (polifosfato de sodio o de potasio), además metafosfato de sodio.

En una forma de realización preferente de la presente invención, la formulación usada de acuerdo con la invención no contiene fosfato (e); considerándose libre de fosfato en el contexto de la presente invención las formulaciones con menos de 100 ppm en peso de fosfato (e), con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación usada de acuerdo con la invención.

Como componente (f) puede contener la formulación usada de acuerdo con la invención ayudante (f) o coayudante (f) en el intervalo de hasta el 60 % en peso, por ejemplo en el intervalo del 0,1 % al 60 % en peso. Por ayudante (f) o coayudante (f) ha de entenderse en el contexto de la presente invención sustancias solubles en agua o insolubles en agua, que son distintas del fosfato inorgánico y del agente formador de complejo (d) y su tarea principal consiste en la unión de iones calcio y magnesio.

El ayudante (f) puede seleccionarse de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular así como sus sales, tal como ácido cítrico y sus sales de metales alcalinos, en particular citrato de trisodio libre de agua o citrato de trisodio dihidratado. Otros ayudantes (f) adecuados son además ácido succínico y sus sales de metales alcalinos, sulfonatos de ácido graso, ácido α -hidroxipropiónico, malonatos alcalinos, sulfonatos de ácido graso, alquil($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)- y alquenil($\text{C}_2\text{-C}_{20}$)-disuccinatos, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, almidón oxidado, oxidisuccinato, ácidos glucónicos, oxadiacetatos, carboximetiloxisuccinatos, tartratomonosuccinato, tartratodisuccinato, tartratomonacetato, tartratodiacetato y ácido α -hidroxipropiónico.

Otros ejemplos de ayudantes (f) 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 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Ejemplos de coayudantes (f) son fosfonatos, por ejemplo hidroxialcanofosfonatos y aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos se prefiere el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) como coayudante. 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), dietilentriaminpentametenfosfonato (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.
- Además se usan carbonatos e hidrogenocarbonatos, de los que se prefieren las sales alcalinas, en particular sales de sodio, por ejemplo carbonato de sodio y hidrogenocarbonato de sodio.
- En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones usadas de acuerdo con la invención agentes de blanqueo (g) en el intervalo de hasta el 30 % en peso y eventualmente uno o varios activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo.
- En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones usadas de acuerdo con la invención uno o varios agentes de blanqueo de oxígeno o uno o varios agentes de blanqueo que contienen cloro. Ejemplos de agentes de blanqueo 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 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxiisoftálico, en cada caso como ácido libre o como sal de metal alcalino, en particular como sal de sodio, además sulfonilperoxiácidos y peroxiácidos catiónicos.
- Las formulaciones usadas de acuerdo con la invención pueden contener agentes de blanqueo de oxígeno por ejemplo en el intervalo del 0,5 % al 15 % en peso.
- Los agentes de blanqueo 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 usadas de acuerdo con la invención pueden contener agentes de blanqueo que contienen cloro por ejemplo en el intervalo del 3 % al 10 % en peso.
- Las formulaciones usadas 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 usadas 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 trimetilamonioacetnitrilo, N-acilimidias tales como por ejemplo N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o nitrilquats, o sea sal(es) de trimetilamonioacetnitrilo.
- En una forma de realización de la presente invención contiene la formulación usada de acuerdo con la invención activador de blanqueo en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 9 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 % al 8 % en peso, con respecto a toda la formulación usada de acuerdo con la invención.
- Las formulaciones usadas de acuerdo con la invención pueden contener enzima (h) por ejemplo en total hasta el 8 % en peso, se prefiere del 0,1 % al 3 % en peso, en cada caso con respecto a todo el contenido en sólidos de la formulación usada de acuerdo con la invención. Ejemplos de enzimas (h) son lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidases.
- En una forma de realización de la presente invención pueden contener las formulaciones usadas de acuerdo con la invención uno o varios aditivos (i) en total en el intervalo del 0,1 % al 50 % en peso. Ejemplos de aditivos (i) son tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, vehículos alcalinos, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, colorantes, aromas, cargas, disolventes orgánicos, coadyuvantes de preparación de comprimidos, disgregantes, espesantes y solubilizadores.
- Los disgregantes se denominan también agentes de disgregación de comprimidos. Ejemplos son polivinilpirrolidonas reticuladas.
- Ejemplos de coadyuvantes de preparación de comprimidos es polietilenglicol, por ejemplo con un peso molecular M_w de al menos 1500 g/mol. Ejemplos de coadyuvantes de preparación de comprimidos es polietilenglicol, por ejemplo con un peso molecular M_w superior a 1.500 g/mol hasta como máximo 8.000 g/mol.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos son alquilsulfatos C₈-C₂₀, alquilsulfonatos C₈-C₂₀ y alquiletersulfatos C₈-C₂₀ con una a 6 unidades de óxido de etileno por molécula.

5 Ejemplos de tensioactivos zwitteriónicos son derivados de sales de amonio o fosfonio cuaternario alifático o de sales de sulfonio terciario, en las que los grupos alifáticos pueden estar ramificados o no ramificados y en las que uno de los sustituyentes alifáticos presenta un resto alquileo C₆-C₂₀, preferentemente un resto alquileo C₈-C₁₈, que lleva un grupo aniónico, por ejemplo un grupo carboxilo, un grupo sulfato, un grupo fosfato o un grupo ácido fosfónico.

Ejemplos especiales de tensioactivos zwitteriónicos son betainas, por ejemplo cocamidopropilbetaína.

10 Las formulaciones usadas 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.

15 Las formulaciones usadas 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, brencatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina o pirogalol.

En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones usadas de acuerdo con la invención inhibidor de la corrosión en total en el intervalo del 0,1 % al 1,5 % en peso.

20 En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones usadas de acuerdo con la invención inhibidores de la corrosión de vidrio. La corrosión de vidrio puede hacerse notar mediante enturbiamientos, iridiscencia, estrías y líneas sobre superficies de vidrio. Los inhibidores preferentes de la corrosión de vidrio se seleccionan del grupo de las sales de magnesio, de cinc y de bismuto y compuesto de complejo de cinc, magnesio o bismuto.

25 Las formulaciones usadas de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios antiespumantes, seleccionados por ejemplo de aceites de silicona y aceites de parafina.

En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones usadas de acuerdo con la invención antiespumantes en total en el intervalo del 0,05 % al 0,5 % en peso.

30 En una forma de realización de la presente invención pueden contener las formulaciones usadas de acuerdo con la invención uno o varios ácidos, por ejemplo ácido metansulfónico o sus sales.

En una forma de realización de la presente invención pueden presentar las formulaciones usadas de acuerdo con la invención uno o varios colorantes. Ejemplo de un colorante adecuado es azul patentado.

En una forma de realización de la presente invención pueden contener las formulaciones usadas de acuerdo con la invención uno o varios aromas, por ejemplo un perfume.

35 En una forma de realización de la presente invención pueden contener las formulaciones usadas de acuerdo con la invención uno o varios conservantes, por ejemplo 2-metil-2H-isotiazol-3-ona (Kathon CG).

Una carga adecuada es por ejemplo sulfato de sodio.

Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son etanol, isopropanol y propilenglicol.

40 Las formulaciones de limpieza usadas de acuerdo con la invención pueden ser líquidas, un gel o pueden estar en forma sólida, pueden ser de una fase o varias fases, pueden estar en forma de comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación.

45 Si se usan formulaciones usadas de acuerdo con la invención para la limpieza de la vajilla, entonces se obtiene la vajilla que está limpiada de manera excelente y en particular que presenta pocas manchas de cal. Además, la vajilla lavada usando las formulaciones usadas de acuerdo con la invención muestra propiedades de formación de película muy buenas.

Otro objeto de la presente invención es el uso de las formulaciones usadas de acuerdo con la invención para la limpieza de la vajilla a máquina. Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la limpieza a máquina de la vajilla usando al menos una formulación descrita anteriormente (

50 A este respecto debe entenderse por el término "vajilla" en relación con la limpieza de la vajilla no sólo la vajilla de porcelana y la vajilla de plástico, sino también cubiertos, por ejemplo cubiertos de plata o cubiertos de plástico, además ollas, sartenes, utensilios de cocina tales como por ejemplo exprimidores o prensaajos o vaso medidor y

además vasos y recipientes de vidrio para cocinar.

Preferentemente, en el caso de la limpieza de la vajilla a máquina se trata de un lavado con una máquina lavavajillas (inglés: "automatic dishwashing").

5 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, por la que ha de entenderse en particular la dureza de calcio.

Mediante el procedimiento de limpieza de acuerdo con la invención se obtiene se obtiene la vajilla que está limpiada de manera excelente y en particular que presenta pocas manchas de cal. Además, la vajilla lavada usando las formulaciones usadas de acuerdo con la invención muestra propiedades de formación de película muy buenas.

10 Otro objeto de la presente invención es el uso de copolímero (a1) que puede obtenerse mediante copolimerización de

- (a1.1) al menos una N-vinilamida
- (a1.2) acetato de vinilo,
- (a1.3) al menos un poliéter,
- (a1.4) eventualmente al menos otro comonomero,

15 en formulaciones para la limpieza de la vajilla a máquina.

En una variante preferente caracterizada porque el copolímero (a1) puede obtenerse mediante copolimerización de en total en el intervalo del 30 % al 80 % en peso de N-vinilamida (a1.1), en total en el intervalo del 10 % al 50 % en peso de acetato de vinilo (a1.2), en total en el intervalo del 10 % al 50 % en peso de poliéter (a1.3), en total en el intervalo del cero % al 10 % en peso de comonomero(s) (a1.4), en cada caso con respecto a la masa del copolímero total (a1).

20

Otras propiedades de copolímero (a1) se han descrito anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de preparaciones usadas de acuerdo con la invención, caracterizado porque se mezcla al menos un copolímero (a1) y al menos un alcoxilato (a2) entre sí.

25 En una variante preferente se procede de modo que se funde al menos un copolímero (a1) o al menos un alcoxilato (a2), se mezcla con copolímero (a1) o alcoxilato (a2) y después se deja enfriar. En otra variante preferente se procede a este respecto de modo que se mezclan entre sí al menos un copolímero (a1) y al menos un alcoxilato (a2) en cada caso en el estado fundido y después se deja enfriar.

30 En una forma de realización se mezclan entre sí copolímero (a1) y alcoxilato (a2), por ejemplo en sustancia o en presencia de agua, y se separa después eventualmente el agua. El agua puede separarse por ejemplo mediante evaporación.

35 En una forma de realización preferente de la presente invención se funde el copolímero (a1), por ejemplo en un recipiente agitador, en un tubo que puede calentarse o una prensa extrusora, y se mezcla después con el alcoxilato (a2) en forma sólida o fundida. Después puede dejarse enfriar. En otra forma de realización de la presente invención se funde el alcoxilato (a2), por ejemplo en un recipiente agitador, en un tubo que puede calentarse o una prensa extrusora, y se mezcla después con el copolímero (a1) en forma sólida o fundida. Después puede dejarse enfriar.

En una forma de realización preferente de la presente invención se mezcla el copolímero (a1) y el alcoxilato (a2) en cada caso en forma sólida, se funde después la mezcla así obtenida, por ejemplo en un recipiente agitador, en un tubo que puede calentarse o una prensa extrusora, y después se deja enfriar.

40 En otra forma de realización preferente de la presente invención puede mezclarse el copolímero (a1) en forma fundida con alcoxilato sólido (a2), fundiéndose el alcoxilato (a2). A este respecto o a continuación se mezcla y después se deja enfriar.

En otra forma de realización preferente de la presente invención se funde el copolímero (a1) y el alcoxilato (a2) de manera separada, se mezclan las dos masas fundidas y se deja enfriar después.

45 Así es posible, por ejemplo, que se procese posteriormente en otra etapa el copolímero fundido (a1), tal como se produce tras las operaciones de limpieza a continuación de su preparación. Por ejemplo puede introducirse el copolímero fundido (a1) en un elemento de mezclado adecuado y puede mezclarse con al menos un alcoxilato (a2). Los elementos de mezclado adecuados son por ejemplo una segunda prensa extrusora, amasadora, mezcladoras dinámicas y estáticas y sus combinaciones.

50 Una forma de realización adecuada es la fusión de los copolímeros (a1) y el mezclado con el alcoxilato (a2). A este respecto puede procederse de modo que el copolímero (a1) y el alcoxilato (a2) se dosifiquen individualmente o como mezcla en una o varias aberturas de alimentación de una prensa extrusora y éstos se funden con mezclado y

después se enfrían de nuevo y se granulan. O sin embargo se funde sólo el copolímero (a1) y se dosifica el alcoxilato (a2) en uno o varios sitios a través de una dosificación lateral (husillo transportador lateral) en la masa fundida líquida del copolímero (a1). En esta forma de realización debía estar dotada el husillo de la prensa extrusora de elementos de mezclado adecuados. Los elementos de mezclado adecuados pueden ser por ejemplo bloques amasadores transportadores y no transportadores, elementos de mezclado dentados, elementos con almas quebradas, elementos de mezclado de turbinas, peines circulares, bloques dentados etc.

De acuerdo con una forma de realización se realiza la obtención del copolímero seco (a1) en presencia del alcoxilato (a2). Para ello puede añadirse el alcoxilato (a2) a una solución o dispersión del copolímero (a1) o al copolímero fundido (a1) y la mezcla resultante se alimenta a una prensa extrusora, o se introduce el alcoxilato (a2) de manera separada en la prensa extrusora. Por ejemplo puede disponerse el tensioactivo no iónico (a2) en frío como sólido o líquido en la prensa extrusora y se bombea a esto la solución de polímero, y los dos se desgasifican conjuntamente o se dispone la solución de polímero, es decir se bombea ésta a la prensa extrusora calentada y se evapora sólo una cierta proporción del disolvente (por ejemplo del 50-95 %) y se añade entonces en otra etapa posterior el tensioactivo no iónico (a2) de manera sólida o como suspensión (*slurry*) a esto y se evapora conjuntamente el disolvente.

Tras el enfriamiento de la mezcla de copolímero (a1) y alcoxilato (a2) puede dejarse enfriar y eventualmente puede triturarse. Para la trituración son adecuadas básicamente todas las técnicas habituales conocidas para ello, tal como peletización en caliente o en frío. Puede realizarse el enfriamiento y la trituración en cualquier orden. Así es posible, por ejemplo, peletizar un material extruido de copolímero (a1) y alcoxilato (a2) con cuchillas giratorias o con un chorro de aire y a continuación enfriar con aire o con gas protector. En otra variante es posible depositar un material extruido de copolímero (a1) y alcoxilato (a2) como cordón de masa fundida sobre una banda enfriada (acero inoxidable, teflón, correa de eslabones) y granularlo o molerlo tras la solidificación.

También son posible otros procedimientos de trituración tal como por ejemplo solidificación por pulverización.

Los compuestos de fórmula general (I) pueden obtenerse mediante alcoxilación de los correspondientes alcoholes C₈-C₂₄ con óxidos de alquileo. A este respecto puede seguir a la alcoxilación una eterificación, por ejemplo con un alcohol adecuado o con otro agente de alquilación, en particular con sulfato de dimetilo, o una esterificación con un ácido carboxílico.

Preferentemente, R² es hidrógeno.

La alcoxilación puede realizarse por ejemplo usando catalizadores alcalinos, tales como hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos, o con catalizadores ácidos, por ejemplo BF₃ · H₃PO₄, BF₃ · 2 (C₂H₅)₂O, BF₃, SbCl₅, SnCl₄ · 2 H₂O o hidrotalcita, o con catalizadores de cianuro de metal doble.

Los procedimientos para la preparación del copolímero (a1) se conocen en sí, véase por ejemplo el documento WO 2007/051743. La preparación se realiza preferentemente mediante polimerización iniciada por radicales, preferentemente en solución, en disolventes orgánicos no acuosos o en mezclas de agua y disolventes orgánicos no acuosos. Los disolventes orgánicos no acuosos adecuados son, por ejemplo, alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol así como glicoles, tales como etilenglicol y glicerina. Además son adecuados como disolventes ésteres, tales como por ejemplo acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de isobutilo o acetato de butilo, pudiéndose preferir acetato de etilo. Para la realización de la copolimerización por radicales se dispone preferentemente poliéter (a1.3) y se añade N-vinilamida (a1.1), acetato de vinilo (a1.2) y eventualmente otro comonomero (a1.4), conjuntamente o de manera separada, simultánea o sucesivamente.

Se realiza la copolimerización por radicales preferentemente a temperaturas de 60 °C a 100 °C. La presión adecuada es por ejemplo presión normal, sin embargo puede seleccionarse también una presión más alta o más baja.

La invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos de trabajo.

45 Ejemplos de trabajo

I. Sustancias usadas

I.1 Preparación de copolímeros (a1)

I.1.1 Preparación de copolímero (a1-1)

Alimentación 1: 240 g de acetato de vinilo (a1.2)

Alimentación 2: 456 g de vinilcaprolactama (a1.1-1), disueltos en 240 g de acetato de etilo

Alimentación 3: 10,44 g de perpivalato de terc-butilo (75 % en peso en mezcla de compuestos alifáticos), diluidos con 67,90 g de acetato de etilo

En un aparato agitador se dispusieron 104,0 g de polietilenglicol (M_w: 6000 g/mol) (a1.3-1), disueltos en 25 g de acetato de etilo, y se calentaron bajo atmósfera de N₂ hasta 77 °C. Tan pronto como se hubo conseguido la

5 temperatura interna de 77 °C, se añadió 1 g de alimentación 3 y se polimerizó durante 15 min. A continuación se inició simultáneamente con la dosificación de la alimentación 1, la alimentación 2 y la alimentación 3. La alimentación 1 y la alimentación 2 se dosificaron en el intervalo de 5 horas, y la alimentación 3 se dosificó en el intervalo de 2. Después de que se hubieran dosificado todas las alimentaciones, se agitó la mezcla de reacción aún durante 3 horas a 77 °C. Después se diluyó la mezcla de reacción con 500 ml de agua. A continuación se separaron las partes constituyentes volátiles mediante destilación con vapor de agua. La solución acuosa de copolímero (a1-1) así obtenida se liofilizó. El copolímero (a1-1) se obtuvo tras molienda como polvo que puede fluir muy bien. M_w : 44.000 g/mol

I.1.2 Preparación del copolímero (a1-2)

10 Alimentación 1: 500 g de vinilcaprolactama (a1.1-1) y 180 g de acetato de vinilo (a1.2), disueltos en 100 g de acetato de etilo

Alimentación 2: 10,50 g de peretilhexanoato de terc-butilo (98 % en peso), diluidos con 94,50 g de acetato de etilo

15 En un aparato agitador se dispusieron 100,0 g de polietilenglicol (M_w : 6000 g/mol) (a1.3-1) y 20 g de acetato de vinilo (a1.2), disueltos en 165 g de acetato de etilo, y se calentaron bajo atmósfera de N_2 hasta 77 °C. Tan pronto como se hubo conseguido la temperatura interna de 77 °C, se añadieron 10,5 g de alimentación 2 y se polimerizó durante 15 min. A continuación se inició simultáneamente con la dosificación de alimentación 1 y la alimentación 2, 3. La alimentación 1 se dosificó en el intervalo de 5 horas, y la alimentación 2 se dosificó en el intervalo de 2 horas. Después de que se hubieran dosificado todas las alimentaciones, se agitó la mezcla de reacción aún durante 3 horas a 77 °C. Después se diluyó la mezcla de reacción con 500 ml de agua. A continuación se separaron las partes constituyentes volátiles mediante destilación con vapor de agua. La solución acuosa de copolímero (a1-1) así obtenida se liofilizó. El copolímero (a1-2) se obtuvo tras molienda como polvo que puede fluir muy bien.

20 I.1.3 Preparación de otros copolímeros (a1-3) a (a1-5)

Se procedió tal como se ha descrito en el ejemplo I.1.2, sin embargo se seleccionaron en cada caso otras composiciones de alimentación 1 y alimentación 2. Se obtuvieron los siguientes copolímeros de acuerdo con la tabla 1.

Tabla 1: composición de copolímeros (a1-1) a (a1-5)

Copolímero	Composición en % en peso			Valor K (1 % en peso en etanol)
	(a1.3-1)	(a1.1-1)	(a1.2)	
(a1-1)	13	57	30	19,8
(a1-2)	12,5	62,5	25	18,5
(a1-3)	12,5	60	27,5	40,4
(a1-4)	14	51	35	25,2
(a1-5)	14	53,5	32,5	22,4

Como alcoxilato (a2-1) se usó: $n-C_{18}H_{37}-(OCH_2CH_2)_9-OH$

II. Preparación de formulaciones usadas de acuerdo con la invención así como de formulaciones de comparación

30 II.1 Preparación de mezclas básicas

Como policarboxilato (c-1) se usó: copolímero estadístico de ácido acrílico/AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico), proporción en peso 7:3, parcialmente neutralizado con NaOH, M_w : 20.000 g/mol, valor K: 40, valor de pH 5 (1% en agua destilada).

35 Para la preparación de mezclas básicas se mezclaron entre sí de manera seca en cada caso las respectivas sustancias de acuerdo con la tabla 2 en una máquina de cocina y con ayuda de un muestreador mecánico se distribuyeron.

Tabla 2: composición de mezclas básicas

	BF-libre de P	BF-que contiene P
Proteasa	1	1
Amilasa	0,2	0,2
Policarboxilato (c-1)	10	6,5
Percarbonato de sodio	10,5	14
Tetraacetiletilendiamina,	4	4
Tripolifosfato de sodio	-	50
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2
Na ₂ CO ₃	18,8	18,8
Citrato de sodio-dihidratado	33	-
Ácido metilglicindiacético, sal de trisodio	15	-
HEDP	0,5	0,5

HEDP: sal de disodio del ácido hidroxietano-(1,1-difosfónico)
 Todas las indicaciones de cantidad en g.

5 II.2 Preparación de preparaciones usadas de acuerdo con la invención y de preparaciones de comparación

Preparación de la preparación de acuerdo con la invención EZ-1

Se fundieron 10 g de alcoxilato (a2-1) y se mezclaron con 5 g de copolímero sólido (a1-1). A este respecto se produjo en primer lugar una mezcla no homogénea en forma de una solución turbia. Tras enfriar hasta temperatura ambiente y fundir de nuevo se obtuvo una mezcla homogénea en forma de una solución transparente. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se obtuvo la preparación EZ-1. EZ-1 era sólida a temperatura ambiente.

10 II.3 Preparación de formulación libre de fosfato usada de acuerdo con la invención EF-1

Se dispusieron 19,95 g de mezcla básica BP-libre de P. A continuación se fundió EZ-1 y se añadieron 1,6 g de EZ-1, que contiene 1,05 g de (a2-1) y 0,55 g de (a1-1) en BP-libre de P. Se dejó solidificar la formulación así obtenida EF-1.

15 II.4 Preparación de formulaciones que contienen fosfato usadas de acuerdo con la invención y formulaciones de comparación

11.4.1 Preparación de la formulación usada de acuerdo con la invención EF-1 P

Se dispusieron 20,4 g de mezcla básica BP-que contiene P. A continuación se fundieron 0,9 g de EZ-1 y se añadieron en BP-que contiene P. Se dejó solidificar la formulación así obtenida EF-1 P.

20 II.4.2 Preparación de formulación de comparación V-F-2P

Se dispusieron 20,4 g de mezcla básica BP-que contiene P. A continuación se fundieron 0,6 g de alcoxilato (a2-1) y se añadieron en BP-que contiene P. Se dejó solidificar la formulación así obtenida V-F-2P.

III. Ensayo de formulaciones usadas de acuerdo con la invención y formulaciones de comparación

Para los ensayos para la limpieza de la vajilla a máquina se seleccionaron las siguientes condiciones de ensayo:

25 Máquina lavavajillas: Miele G 1222 SCL
 Programa: 50 °C con R-time 2 (8 min) (sin prelavado)
 Artículo a lavar: 3 cuchillos (WMF Tafelmesser Berlin, monobloque)

30 3 vasos de agua Amsterdam 0,2 l
 3 platos de desayuno "OCEAN BLAU" (de resina de melamina)
 3 plato de porcelana, plato llano de 19 cm

- disposición: los cuchillos en el cajón de cubiertos, los vasos en la cesta superior, los platos en la cesta inferior
lavavajillas: 21 g
adición de suciedad: 100 g de suciedad para aclarar (contiene huevo, almidón y grasa), se dosificó congelada
temperatura de aclarado: 65 °C
- 5 dureza del agua: 21 °dH (Ca/Mg): HCO₃ (3:1):1,35
ciclos de lavado: 6; entremedias en cada caso 1 h de pausa (10 min con la puerta de la máquina lavavajillas abierta, 50 min con la puerta de la máquina lavavajillas cerrada)
evaluación: visualmente tras 6 ciclos de lavado en una cámara oscurecida con luz detrás de un diafragma perforado
- 10 La valoración del material a lavar se realizó tras 6 ciclos de lavado usando una escala de puntuación de 10 (muy buena) a 1 (muy mala). Se adjudicaron puntuaciones de 1 - 10 para formación de manchas (muchas manchas intensas = 1 a ninguna mancha = 10) y para la formación de película las puntuaciones 1 - 10 (1 = capa muy fuerte, 10 = ninguna capa).
- IV.1 Resultados con formulaciones libres de fosfato
- 15 Los resultados de ensayo están resumidos en la tabla 3 (véase la siguiente página).
- IV.2 Resultados con formulaciones que contienen fosfato
- Los resultados de ensayo están resumidos en la tabla 4 (véase la siguiente página).

Tabla 3: ensayo de máquinas lavavajillas con formulación libre de fosfato EF-1

Formulación	Formación de manchas				Formación de película			
	Cuchillos	Vasos	Platos de melamina	Platos de porcelana	Cuchillos	Vasos	Platos de melamina	Platos de porcelana
EF-1	10	10	8	7	5	6	6	6

Tabla 4: ensayo de máquinas lavavajillas con formulaciones que contienen fosfato

Formulación	Formación de manchas				Formación de película			
	Cuchillos	Vasos	Platos de melamina	Platos de porcelana	Cuchillos	Vasos	Platos de melamina	Platos de porcelana
EF-1P	7	7	9	8	5	7	8	7
V-F-2P	7	2	2	3	6	7	8	8

REIVINDICACIONES

1. Uso de preparaciones que contienen

(a1) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de

- (a1.1) al menos una N-vinilamida,
 (a1.2) acetato de vinilo,
 (a1.3) al menos un poliéter,
 (a1.4) dado el caso al menos otro comonomero,

(a2) al menos un alcoxilato de fórmula general (I)



en la que las variables se definen tal como sigue:

- R¹ alquilo C₈-C₂₄, lineal o ramificado,
 R² alquilo C₁-C₁₀, en cada caso igual o distinto, lineal o ramificado, o hidrógeno,
 R³ hidrógeno o alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado,
 m un número en el intervalo de 1 a 100,
 en formulaciones para la limpieza de la vajilla a máquina.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** contiene copolímero (a1) en el intervalo del 1 al 50 % en peso y alcoxilato (a2) del 50 al 99 % en peso.

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el copolímero (a1) puede obtenerse mediante copolimerización de

- en total en el intervalo del 30 al 80 % en peso de N-vinilamida (a1.1),
 en total en el intervalo del 10 al 50 % en peso de acetato de vinilo (a1.2),
 en total en el intervalo del 10 al 50 % en peso de poliéter (a1.3),
 en total en el intervalo del cero al 10 % en peso de comonomero(s) (a1.4),
 en cada caso con respecto a la masa del copolímero total (a1).

4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el caso del copolímero (a1) se trata de un copolímero de injerto.

5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se selecciona la N-vinilamida (a1.1) de N-vinillactamas.

6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se selecciona la N-vinilamida (a1.1) de N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se selecciona el poliéter (a1.3) de polietilenglicoles con un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 1.000 a 100.000 g/mol.

8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se selecciona el alcoxilato (a2) de etoxilatos de alcoholes C₁₆-C₁₈ lineales con en promedio de 8,5 a 9,5 mol de óxido de etileno por mol de alcohol C₁₆-C₁₈ lineal.

9. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el alcoxilato (a2) contiene al menos el 80 % en peso de al menos un etoxilato de alcoholes C₁₆-C₁₈ lineales de fórmula (I) con m seleccionado de 8, 9 y 10.

10. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el copolímero (a1) y el alcoxilato (a2) se encuentran como solución sólida.

11. Procedimiento para la limpieza a máquina de la vajilla usando al menos una formulación que contiene

- (a) en total en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso de al menos una preparación según una de las reivindicaciones 1 a 9,
 (b) en total en el intervalo del 0 al 10 % en peso de tensioactivo no iónico, que es distinto del copolímero (a1) y del alcoxilato (a2),
 (c) en total en el intervalo del 0 al 20 % en peso de uno o varios policarboxilatos,
 (d) en total en el intervalo del 0 al 50 % en peso de agentes formadores de complejo, que son distintos de fosfatos inorgánicos,
 (e) en total en el intervalo del 0 al 70 % en peso de uno o varios fosfatos inorgánicos,
 (f) en total en el intervalo del 0 al 60 % en peso de otros ayudantes y coayudantes en particular libres de fosfato, que son distintos en cada caso de los agentes formadores de complejo (d),
 (g) en total en el intervalo del 0 al 30 % en peso de agentes de blanqueo y dado el caso activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo,

(h) en total en el intervalo del 0 al 8 % en peso de enzima(s),

(i) en total en el intervalo del 0 al 50 % en peso de uno o varios aditivos adicionales, y dado el caso agua.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** se seleccionan los aditivos de tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, vehículos alcalinos, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, colorantes, aromas, conservantes, cargas, disolventes orgánicos, coadyuvantes de preparación de comprimidos, disgregantes, espesantes y solubilizadores.

13. Uso de copolímero (a1) que puede obtenerse mediante copolimerización de

(a1.1) al menos una N-vinilamida,

(a1.2) acetato de vinilo,

10 (a1.3) al menos un poliéter,

(a1.4) dado el caso al menos otro comonomero,

en formulaciones para la limpieza de la vajilla a máquina.

14. Uso según la reivindicación 13, **caracterizado porque** el copolímero (a1) puede obtenerse mediante copolimerización de

15 en total en el intervalo del 30 al 80 % en peso de N-vinilamida (a1.1),

en total en el intervalo del 10 al 50 % en peso de acetato de vinilo (a1.2),

en total en el intervalo del 10 al 50 % en peso de poliéter (a1.3),

en total en el intervalo del cero al 10 % en peso de comonomero(s) (a1.4),

en cada caso con respecto a la masa del copolímero total (a1).