

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 352**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/33** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 11/02** (2006.01)

**C11D 17/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2013 PCT/EP2013/058311**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160259**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2013 E 13717782 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2841548**

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

30 Prioridad:

**25.04.2012 EP 12165550**

**15.05.2012 EP 12168038**

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

**16.05.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**

**Carl-Bosch-Strasse 38**

**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HÜFFER, STEPHAN;**

**GARCIA MARCOS, ALEJANDRA;**

**HARTMANN, MARKUS;**

**WEBER, HEIKE y**

**EMMELUTH, MARIO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 612 352 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 detergentes 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 un aminocarboxilato, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA), ácido iminodisuccínico (IDS) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales, y  
 (B) en total en el intervalo del 0,001 % al 5 % en peso al menos un polímero de alquilenimina, que está modificado de manera covalente con al menos un ácido carboxílico o al menos un derivado de un ácido carboxílico o al menos un derivado de ácido carbónico, habiendo reaccionado hasta como máximo el 75 % en mol de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero de alquilenimina con  
 10 ácido carboxílico o bien derivado de ácido carboxílico o bien ácido carbónico o con ácido cianhídrico y formaldehído, con respecto en cada caso al contenido en sólidos de la respectiva formulación.

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.

- 30 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.

- El documento WO 2006/108857 divulga polietileniminas alcoxiladas como aditivos para agentes de lavado. A modo de ejemplo se divulgan agentes de lavado que contienen zeolitas o poliaminocarboxilatos tales como EDTA o  
 35 pentaacetato de trietilendiamina como agente formador de complejo.

El documento WO 01/96516 propone formulaciones que contienen polietilenimina alcoxilada para la limpieza de superficies duras. Para el enjuagado posterior se usa agua purificada.

El documento WO 99/05248 divulga lavavajillas que presentan polímeros de polímeros de vinilo que contienen grupos amino.

- 40 El documento WO 2009/062699 divulga lavavajillas que contienen MGDA o IDS como agente formador de complejos y percarbonato como agente blanqueador.

- 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. La corrosión  
 45 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.

- 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  
 50 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 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

5 (A) en total en el intervalo del 1 % al 50 % en peso al menos un aminocarboxilato, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA), ácido iminodisuccínico (IDS) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales, en el contexto de la presente invención se denomina de manera abreviada también aminocarboxilato (A) o también compuesto (A).

10 Preferentemente se selecciona el compuesto (A) como ácido libre, de manera especialmente preferente en forma parcial o completamente neutralizada, o sea como sal. Como contraiones se tienen en cuenta por ejemplo cationes inorgánicos, por ejemplo amonio, álcali o alcalinotérreo, preferentemente  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , o cationes orgánicos, preferentemente amonio sustituido con uno o varios restos orgánicos, en particular trietanolamonio, N,N-dietanolamonio, N-mono-alquil( $C_1$ - $C_4$ )-dietanolamonio, por ejemplo N-metil-dietanolamonio o N-n-butildietanolamonio, y N,N-di-alquil( $C_1$ - $C_4$ )-etanolamonio.

Los compuestos (A) muy especialmente preferentes son las sales de metal alcalino, en particular las sales de sodio de diacetato de metilglicina (MGDA), ácido iminodisuccínico (IDS) y diacetato de ácido glutámico (GLDA).

15 De manera muy especialmente preferente está diacetato de metilglicina (MGDA), ácido iminodisuccínico (IDS) o bien diacetato de ácido glutámico (GLDA) completamente neutralizado.

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen además

20 (B) en total en el intervalo del 0,001 % al 5 % en peso al menos un polímero de alquilenimina, que está modificado de manera covalente con al menos un ácido carboxílico o al menos un derivado de un ácido carboxílico o al menos un derivado de ácido carbónico, denominado de manera abreviada también polialquilenimina modificada (B), habiendo reaccionado hasta como máximo el 75 % en mol de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero de alquilenimina con ácido carboxílico o bien derivado de ácido carboxílico o bien ácido carbónico o con ácido cianhídrico y formaldehído.

25 Por polímeros de alquilenimina ha de entenderse en el contexto de la presente invención aquellos materiales poliméricos que se obtienen mediante homo- o copolimerización de una o varias iminas cíclicas, o mediante injerto de un (co)polímero con al menos una imina cíclica. Ejemplos son polialquilenpoliaminas y poliamidoaminas injertadas con etilenimina.

30 Por polialquilenpoliaminas deben entenderse en el contexto de la presente invención preferentemente aquellos polímeros que contienen al menos seis átomos de nitrógeno y al menos cinco unidades de alquileo  $C_2$ - $C_{10}$ , preferentemente unidades de alquileo  $C_2$ - $C_3$  por molécula, por ejemplo pentaetilenhexamina, y en particular polietileniminas.

La polialquilenpoliamina y en particular polietilenimina puede tener por ejemplo un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de al menos 300 g/mol, preferentemente se encuentra el peso molecular promedio del polímero de alquilenimina en el intervalo de 500 a 1.000.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 800 a 25.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (CPG).

35 Las polialquilenpoliaminas pueden modificarse de manera covalente en forma parcialmente cuaternizada (alquilada) como polímero de alquilenimina. Los agentes de cuaternización (agentes de alquilación) adecuados son por ejemplo haluros de alquilo, en particular cloruro de alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  tal como cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de n-butilo, cloruro de terc-butilo, cloruro de n-hexilo, además epiclorhidrina, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y cloruro de bencilo. En caso de que se modifiquen de manera covalente polialquilenpoliaminas cuaternizadas (alquiladas) como polímero de alquilenimina, asciende el grado de la cuaternización (alquilación) preferentemente a del 1 al 25, de manera especialmente preferente a hasta el 20 % en mol, con respecto a los átomos de N que pueden cuaternizarse (que pueden alquilarse) en polímero de alquilenimina.

45 Las polialquilenpoliaminas y en particular polietileniminas pueden estar modificadas de manera covalente además en forma alcoxilada parcialmente con epóxidos  $C_2$ - $C_{22}$  como polímero de alquilenimina. Ejemplos de epóxidos  $C_2$ - $C_{22}$  adecuados son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de n-hexileno, óxido de estireno. En caso de que se modifiquen de manera covalente polialquilenpoliaminas alcoxiladas parcialmente con epóxidos  $C_2$ - $C_{22}$  como polímero de alquilenimina, asciende el grado de la alcoxilación preferentemente a del 1 al 25, de manera especialmente preferente a hasta el 20 % en mol, con respecto a los átomos de N que pueden alcoxilarse en el respectivo polímero de alquilenimina.

55 Además son adecuadas poliamidoaminas injertadas con etilenimina como polímeros de alquileniminas. Las poliamidoaminas adecuadas pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de ácidos dicarboxílicos  $C_4$ - $C_{10}$  con polialquilenpoliaminas, que contienen preferentemente de 3 a 10 átomos de nitrógeno básicos en la molécula. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, ácido adípico, ácido glutámico, ácido subérico, ácido sebácico o ácido tereftálico. Pueden usarse también mezclas de ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente, por ejemplo mezclas de ácido adípico y ácido glutámico o mezclas de ácido maleico y

ácido adípico. Preferentemente se usa ácido adípico para la preparación de poliamidoaminas. Las polialquilenpoliaminas adecuadas, que se condensan con ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente, son por ejemplo dietilentriamina, trietilentetramina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, dihexametilentriamina, aminopropiletildiamina y bis-aminopropil-etilen-diamina. Las polialquilenpoliaminas mencionadas anteriormente pueden usarse también en forma de mezclas en la preparación de poliamidoamina. La preparación de poliamidoamina se realiza preferentemente en sustancia, sin embargo puede realizarse también eventualmente en disolventes inertes. La condensación de ácido dicarboxílico con polialquilenpoliamina se realiza a temperaturas más altas, por ejemplo en el intervalo de 120 °C a 220 °C. El agua formada durante la reacción se separa por destilación de la mezcla de reacción. La condensación puede realizarse eventualmente en presencia de lactonas o lactamas de ácidos carboxílicos con 4 a 8 átomos de carbono. Por mol de ácido dicarboxílico se usa en general de 0,8 a 1,4 mol de polialquilenpoliamina. Las poliamidoaminas que pueden obtenerse así presentan grupos NH primarios y secundarios y son solubles en agua.

Las poliamidoaminas injertadas con etilenimina pueden prepararse de manera que se deja actuar etilenimina en presencia de ácidos de Brönstedt o ácidos de Lewis, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico o eterato de trifluoruro de boro, en poliamidoamina descrita anteriormente. Debido a ello se injerta etilenimina en la respectiva poliamidoamina. Por ejemplo puede injertarse por átomo de nitrógeno básico en la poliamidoamina de 1 a 10 unidades de etilenimina, es decir por 100 partes en peso de poliamidoamina se usan por ejemplo de 10 a 500 partes en peso de etilenimina.

El polímero de alquilenimina preferente es polietilenimina.

En una forma de realización de la presente invención, la polietilenimina 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 de polietileniminas altamente ramificadas. Las polietileniminas altamente ramificadas 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:

$$DB = D + T/D + T + L$$

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 se consideran en el contexto de la presente invención polietileniminas con DB en el intervalo de 0,1 a 0,95, preferentemente de 0,25 a 0,90, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,30 a 0,80 y de manera muy especialmente preferente al menos de 0,5.

En una forma de realización de la presente invención, en el caso de polietilenimina 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.

El polímero de alquilenimina se usa en el contexto de la presente invención en forma modificada de manera covalente, y concretamente de modo que haya reaccionado en total hasta como máximo el 75 % en mol, preferentemente en total del 5 % al 60 % en mol de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero de alquilenimina con al menos un ácido carboxílico o al menos un derivado de un ácido carboxílico o al menos un derivado de ácido carbónico. En el caso de la conversión (modificación) en el sentido de la presente solicitud puede tratarse por tanto por ejemplo de una alquilación o una amidación.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona la polialquilenimina modificada (B) de polímeros de alquilenimina y en particular polietileniminas,

- (B1) que han reaccionado con al menos un ácido carboxílico  $C_3-C_{10}$  etilénicamente insaturado o
- (B2) que han reaccionado con al menos un ácido carboxílico  $C_5-C_{12}$ , que no presenta ningún doble enlace etilénico,
- (B3) que han reaccionado con al menos un éster de ácido carbónico y
- (B4) que han reaccionado con ácido cianhídrico y formaldehído, por ejemplo en el sentido de una síntesis de Strecker.

Ejemplos de ácidos carboxílicos  $C_3-C_{10}$  etilénicamente insaturados son ácidos grasos insaturados y preferentemente ácidos carboxílicos  $C_3-C_{10}$   $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido (E)- o (Z)-crotónico, ácido metacrílico y en particular ácido acrílico. Mediante una reacción con ácido(s) carboxílico(s)  $C_3-C_{10}$  se añade ácido carboxílico  $C_3-C_{10}$  preferentemente en el sentido de una adición de Michael a átomos de nitrógeno de grupos  $NH_2$  o grupos NH del polímero de alquilenimina.

Ejemplos de ácido carboxílico  $C_5-C_{12}$ , que no presentan ningún doble enlace etilénico, son ácido valérico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido n-octanoico, ácido n-decanoico y ácido láurico. Mediante una reacción con ácido(s) carboxílico(s)  $C_5-C_{12}$ , que no presentan ningún doble enlace etilénico, se realiza preferentemente una amidación de átomos de nitrógeno de grupos  $NH_2$  o grupos  $NH$  del polímero de alquilenimina.

- 5 Ejemplos de derivados de ácidos carboxílicos  $C_5-C_{12}$ , que no presentan ningún doble enlace etilénico, son sus ésteres, por ejemplo los ésteres alquílicos  $C_1-C_4$ , en particular los ésteres etílicos y los ésteres metílicos. Pueden mencionarse valerato de metilo, capronato de metilo, caprilato de metilo, n-octanoato de metilo, n-decanoato de metilo, valerato de etilo, capronato de etilo, caprilato de etilo, n-octanoato de etilo y n-decanoato de etilo.

- 10 Ejemplos de derivados de ácido carbónico son los ésteres di-alquílicos  $C_1-C_2$  del ácido carbónico tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de etilmetilo, y en particular carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno y carbonato de propileno. Se prefiere carbonato de etileno.

A este respecto han reaccionado en la polialquilenimina modificada (B) hasta en total como máximo el 75 % en mol de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero de alquilenimina con ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico o bien ácido carbónico, preferentemente en total del 5 % al 60 % en mol.

- 15 Los átomos de nitrógeno terciarios en la polialquilenimina (B) no han reaccionado por regla general con ácido carboxílico o bien derivado de ácido carboxílico o bien ácido carbónico.

En otra forma de realización de la presente invención se usa polialquilenimina modificada (B), que puede obtenerse a partir de polímeros de alquilenimina y en particular polietileniminas (B1), que han reaccionado con al menos un ácido carboxílico  $C_3-C_{10}$  etilénicamente insaturado, en la formulación de acuerdo con la invención como ácido libre.

- 20 La polialquilenimina modificada (B) puede presentar como contraiones aniones de alto peso molecular o bajo peso molecular, orgánicos o preferentemente inorgánicos. Los aniones de alto peso molecular en el contexto de la presente invención tienen un peso molecular promedio de 200 g/mol o más, por ejemplo de hasta 2500 g/mol, los aniones de bajo peso molecular tienen un peso molecular inferior a 200 g/mol, por ejemplo de 17 a 150 g/mol. Ejemplos de contraiones orgánicos de bajo peso molecular son acetato, propionato y benzoato. Ejemplos de contraiones inorgánicos de bajo peso molecular son sulfato, cloruro, bromuro, hidróxido, carbonato, metansulfonato e hidrogenocarbonato.

- 25 En una forma de realización de la presente invención presenta la polialquilenimina modificada (B) una densidad de carga catiónica de al menos 5 meq/g (miliequivalentes/g), preferentemente de 5 a 22 meq/g, refiriéndose la indicación en g a la polialquilenimina modificada (B) sin considerar los contraiones. La densidad de carga catiónica puede determinarse por ejemplo mediante titulación, por ejemplo mediante titulación con poli(sulfato de vinilo).

- 30 Las polialquileniminas modificadas (B) pueden contener también uno o varios comonomeros aniónicos introducidos de manera polimerizada, por ejemplo ácido (met)acrílico. Los copolímeros catiónicos (B), que contienen también uno o varios comonomeros aniónicos introducidos de manera polimerizada, presentan sin embargo más cargas catiónicas que aniónicas por molécula.

- 35 En una forma de realización de la presente invención presenta la polialquilenimina modificada (B) una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  en el intervalo de 1,1 a 10, preferentemente de 1,5 a 5.

En una forma de realización de la presente invención presenta la polialquilenimina modificada (B) un peso molecular  $M_w$  en el intervalo de 550 a  $1,5 \cdot 10^6$  g/mol.

- 40 Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen en total en el intervalo del 1 % al 50 % en peso de aminocarboxilato (A), preferentemente del 10 % al 25 % en peso, en total en el intervalo del 0,001 % al 5 % en peso de polialquilenimina modificada (B), preferentemente del 0,05 % al 2,5 % en peso, con respecto en cada caso al contenido en sólidos de la respectiva formulación.

- 45 En una variante de la presente invención contiene la formulación de acuerdo con la invención el compuesto (A) y la polialquilenimina modificada (B) en una proporción en peso de 1000 con respecto a 1 a 25 con respecto a 1.

- 50 En una forma de realización preferente 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 en fosfato y polifosfato se encuentra en total en el intervalo de 10 ppm al 0,2 % en peso, determinado mediante gravimetría.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener otros componentes, que son ventajosos por ejemplo para su uso en el lavado de la vajilla y/o utensilios de cocina.

En otra forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención no contienen otros componentes, que sean ventajosos por ejemplo para su uso en el lavado de la vajilla y/o utensilios de cocina,

sin embargo pueden formularse fácilmente con otros componentes y son adecuados por tanto como material de partida.

5 En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones de acuerdo con la invención citrato de sodio (C). A este respecto comprende el término citrato de sodio la sal de monosodio y preferentemente la sal de disodio. El citrato de sodio puede usarse como sal libre de agua o como hidrato, por ejemplo como dihidrato.

En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones de acuerdo con la invención

(D) al menos un compuesto, seleccionado de percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino, denominado en el contexto de la presente invención también "agente blanqueador (D)".

10 Los agentes blanqueadores (D) preferentes se seleccionan de 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, y persulfato de sodio, comprendiendo conjuntamente el término "persulfato" en cada caso la sal del perácido  $H_2SO_5$  así como el peroxodisulfato.

15 A este respecto puede tratarse en el caso de las sales de metal alcalino en cada caso también de hidrogenocarbonato de metal alcalino, hidrogenoperborato de metal alcalino e hidrogenopersulfato de metal alcalino. Sin embargo se prefieren en cada caso las sales de dimetal alcalino.

20 En una forma de realización de la presente invención contiene la formulación de acuerdo con la invención del cero al 50 % en peso de citrato de sodio (C), preferentemente del 1 % al 30 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 5 % en peso de citrato de sodio (C), determinado como citrato de sodio libre de agua, en total del cero al 15 % en peso de agente blanqueador (D), preferentemente al menos el 0,5 % en peso de agente blanqueador (D), seleccionado de percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino, con respecto en cada caso al contenido en sólidos de la respectiva formulación.

25 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 contienen la formulación de acuerdo con la invención del 0,1 % al 10 % en peso de agua, con respecto a la suma de todos los sólidos de la respectiva formulación.

30 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 en compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo se encuentra en total en el intervalo de 0 a 100 ppm, determinado según el procedimiento de lixiviación y con respecto al contenido en sólidos. Preferentemente presenta la formulación de acuerdo con la  
35 invención un contenido en metales pesados inferior a 0,05 ppm, con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación.

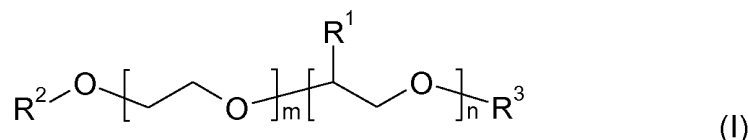
Como "metales pesados" se consideran en el contexto de la presente invención todos los metales con una densidad específica de al menos  $6 \text{ g/cm}^3$ . En particular se consideran como metales pesados metales nobles así como zinc, bismuto, hierro, cobre, plomo, estaño, níquel, cadmio y cromo.

40 Preferentemente, la formulación de acuerdo con la invención no contiene proporciones medibles de compuestos de zinc y bismuto, o sea contiene por ejemplo menos de 1 ppm.

45 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 agentes blanqueadores, 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.

50 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.

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



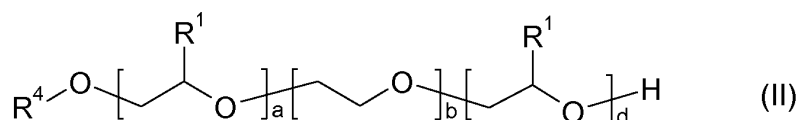
en la que las variables se definen tal como sigue:

- 5  $R^1$  de manera igual o distinta y se selecciona de alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  lineal, preferentemente en cada caso de manera igual y etilo y de manera especialmente preferente metilo,
- $R^2$  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  $n$ - $C_{18}H_{37}$ ,
- 10  $R^3$  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,

$m$  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.

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



en la que las variables se definen tal como sigue:

- 20  $R^1$  de manera igual o distinta y se selecciona de alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  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  $n$ - $C_8H_{17}$ ,  $n$ - $C_{10}H_{21}$ ,  $n$ - $C_{12}H_{25}$ ,  $n$ - $C_{14}H_{29}$ ,  $n$ - $C_{16}H_{33}$ ,  $n$ - $C_{18}H_{37}$ .
- $a$  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.

- 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.

- 30 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-A 0 851 023 y en el documento DE-A 198 19 187.

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( $C_8$ - $C_{20}$ )-etersulfatos con de una a 6 unidades de óxido de etileno por molécula.

- 35 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.

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

- 40 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, en cada caso con respecto al contenido total en sólido de la formulación de acuerdo con la invención.

- Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener además de citrato de sodio (C) 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 sulfonatos de ácido graso, ácido  $\alpha$ -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 monocarboxílicos  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$  o bien ácidos dicarboxílicos  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$  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,  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_{22}$ , una mezcla de  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_{20}$ - $\text{C}_{24}$  y poliisobuteno con en promedio de 12 a 100 átomos de C por molécula.
- 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 pueden contener a este respecto de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y sobre todo de 10 a 30 unidades de óxido alquileo por molécula.
- 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, 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-difosfato (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), dietilentriaminpentametilfosfonato (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 además de agentes blanqueadores (D) uno o varios agentes blanqueadores que contienen cloro.

5 Los agentes blanqueadores que contienen cloro adecuados son por ejemplo 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, 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.

10 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 carbonilo o complejos de sales 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.

15 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 trimetilamonioacetoneitrilo, N-acilimidias tales como por ejemplo N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o nitrilquats (sales de trimetilamonioacetoneitrilo).

Otros ejemplos de activadores de blanqueo adecuados son tetraacetiletilendiamina (TAED) y tetraacetilhexilendiamina.

20 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, brencatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina o pirogalol.

25 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.

30 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.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener ácido fosfónico o uno o varios derivados de ácido fosfónico, por ejemplo ácido hidroxietano-1,1-difosfónico.

35 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.

40 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.

45 La superficie de vidrio puede estar decorada, por ejemplo coloreada o impresa, o no decorada.

Por el término "vidrio" se subsuma cualquier vidrio, por ejemplo vidrio de plomo y en particular vidrio de cal y sosa, vidrio de cristal y vidrios de borosilicato.

50 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.

También para el enjuagado posterior puede usarse agua con una dureza en el intervalo de 1 a 30 °dH, preferentemente de 2 a 25 °dH.

5 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.

Además puede observarse que las formulaciones de acuerdo con la invención presentan una acción de blanqueo muy buena en el uso para el lavado de la vajilla y utensilios de cocina y superficies de vidrio.

15 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

(A) aminocarboxilato, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA), ácido iminodisuccínico (IDS) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales, y

20 (B) al menos un polímero de alquilenimina, que está modificado de manera covalente con al menos un ácido carboxílico o al menos un derivado de un ácido carboxílico o al menos un derivado de ácido carbónico, habiendo reaccionado hasta como máximo el 75 % en mol de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero de alquilenimina con ácido carboxílico o bien derivado de ácido carboxílico o bien ácido carbónico o con ácido cianhídrico y formaldehído,

y eventualmente

25 (C) citrato de sodio o

(D) al menos un compuesto, seleccionado de percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino,

y eventualmente otros componentes (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.

30 El compuesto (A), la polialquilenimina modificada (B) y el agente blanqueador (D) se han definido anteriormente.

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, uno o varios co-ayudantes, en particular ayudante libre de fósforo, uno o varios vehículos alcalinos, uno o varios agentes blanqueadores, 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.

40 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 0,1 % al 10 % 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.

45 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.

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

50 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 en agua de formulaciones líquidas puede variar del 35 % al 90 % de agua.

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.

Las indicaciones en % son % en peso, cuando no se indique lo contrario de manera expresa.

I. Formulaciones de acuerdo con la invención

La densidad de carga de polietileniminas modificadas (B) se determinó siempre tal como sigue (véase también: Horn, Prog. Colloid & Polym. Sci. **1978**, 65, 251):

- 5 Se disolvió 1 g del respectivo (co)polímero (B) en 100 ml de agua completamente desalinizada. Con una solución de tampón y HCl acuoso se ajustó un valor de pH de 4,0, determinado de manera potenciométrica. Se añadieron tres ml de una solución acuosa de azul de toluidina (50 mg/l de agua) y se tituló una solución de N/400-KPVS (polivinilsulfato de potasio) (empresa Wako) con una concentración de 0,0004 meq/ml hasta obtener un cambio de color de azul a rosa. Se calculó la densidad de carga tal como sigue:

$$10 \quad LA = 0,4 \cdot KV$$

en la que

LA: densidad de carga de la respectiva polietilenimina modificada (B), meq/g (miliequivalente/g)

KV: consumo de la solución de N/400-KPVS, ml

I.1 Preparación de mezclas base

- 15 En primer lugar se prepararon mezclas base a partir de 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 <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH	5	5	5
poli(ácido acrílico) M <sub>w</sub> 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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19,5	19,5	19,5
citrato de sodio dihidratado	5	22,5	19,5
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	2	2

- 20 Todas las indicaciones en g.

Abreviaturas:

MGDA: ácido metilglicindiacético como sal de trisodio

TAED: N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina

HEDP: sal de disodio del ácido hidroxietano-(1,1-difosfónico)

- 25 I.2 Preparación de formulaciones de acuerdo con la invención

1.2.1 Preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención 2 a 13 y de las formulaciones de comparación V1 a V8

Se usaron polietileniminas modificadas (B) de acuerdo con la tabla 2:

Tabla 2: polietileniminas modificadas

Abreviatura	M <sub>w</sub> (g/mol)	Modificación con	Funcionalización (% en mol)	Densidad de carga catiónica (meq/g)
B.1.1.1	800	ácido acrílico	5	15
B.1.1.2	800	ácido acrílico	20	11
B.1.1.3	800	ácido acrílico	40	7
B.1.2.1	2000	ácido acrílico	15	12
B.1.3.1	5000	ácido acrílico	15	13
B.1.4.1	50.000	ácido acrílico	15	11,5
B.2.1.1	800	nitrilo de ácido fórmico	20	12
B.2.2.2	2000	nitrilo de ácido fórmico	15	11
B.2.3.3	5000	nitrilo de ácido fórmico	25	9
B.2.4.4	50.000	nitrilo de ácido fórmico	10	14
B.3.1.1	800	ácido valérico	10	16
B.3.2.2	2000	ácido valérico	40	9
B.3.3.3	5000	ácido valérico	15	14
B.4.1.1	800	ácido láurico	5	18
B.4.1.2	800	ácido láurico	15	14,5
B.4.2.3	2000	ácido láurico	20	12,5
B.4.3.3	5000	ácido láurico	20	12
B.5.1.1	800	carbonato de etileno	10	16
B.5.1.2	800	carbonato de etileno	20	13
B.5.1.3	800	carbonato de etileno	50	9
B.5.2.4	2000	carbonato de etileno	15	11,5
B.5.3.2	5000	carbonato de etileno	20	12,5
B.5.4.1	50.000	carbonato de etileno	10	14,5

El peso molar M<sub>w</sub> se determinó en las polietileniminas subyacentes, o sea en cada caso antes de la modificación. La funcionalización se refiere a la suma de los átomos de N primarios y secundarios en la respectiva polietilenimina.

5 Modo de proceder:

En un vaso de precipitados de 100 ml se dispusieron 20 ml de agua destilada y se añadió polietilenimina modificada (B) de acuerdo con las tablas 2 y 3 con agitación. Entonces se agitó durante 10 minutos. A continuación se añadió sal de trisodio de MGDA (A.1), disuelta en 30 ml de agua, de acuerdo con la tabla 3. Se obtuvo una disolución clara transparente. Después se añadió la mezcla base de acuerdo con la tabla 3, se agitó de nuevo y se evaporó el agua.

- 10 Cuando se dosificaron durante el ensayo las correspondientes proporciones de la mezcla base separadas de la disolución acuosa de (A.1), (B), (C.1) o (D.1), 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.

Cuando se usó en la compactación adicionalmente el 2,5 % en peso de poli(alcohol vinílico), se obtuvieron formulaciones con morfología de polvo mejorada (tamaño de grano, densidad aparente) y una absorción de agua reducida en el aire.

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

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.

- 10 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

- |    |                       |   |
|----|-----------------------|---|
| 15 | máquina lavavajillas: | Miele G 1222 SCL  |
|    | programa:             | 65 °C (con prelavado)   |
|    | artículo a lavar:     | 3 copas de champán "GILDE", 3 vasos para chupitos, "INTERMEZZO" |

- 20 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 25 g de formulación de comparación de acuerdo con la tabla 2, especificando en cada caso individualmente la tabla 2 los componentes activos (A.1), mezcla base, silicato C.1 o C.2) y compuesto (D) o bien (E) y (B) 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.

- 25 Además de la evaluación gravimétrica se realizó 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.

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 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:

- |    |  |
|----|--|
| 40 | 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

- |    |   |
|----|---|
| 45 | T5: no puede distinguirse ningún enturbiamiento                       |
|    | T4: en muy pocas zonas bajo enturbiamiento                            |
|    | T3: en algunas zonas enturbiamientos                                  |
|    | T2: en varias zonas enturbiamientos                                   |
|    | T1: enturbiamiento muy marcado por casi toda la superficie del vidrio |

En la evaluación se permitieron también notas intermedias (por ejemplo L3-4).

50

### II.3 Resultados

Los resultados están resumidos en las tablas 2 y 3.

Pudo determinarse en los ejemplos de acuerdo con la invención sólo baja o incluso ninguna corrosión de vidrio.

5 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.

Tabla 3: Resultados de las pruebas con máquina lavavajillas (marcha permanente)

N.º de ejemplo	Mezcla base [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	pérdida de peso copa de champán [mg]	pérdida de peso base de chupito [mg]	evaluación visual copa de champán	evaluación visual vaso de chupito
V-1	Base-3: 17	3	---	42,60	22,70	L1-2, T1-2	L2, T2
2	Base-3: 17	3	48 (B.5.1.1)	8	6	L5, T5	L4-5, T5
3	Base-3: 17	3	24 (B.5.1.1)	9	6	L4, T5	L4-5, T5
4	Base-1: 17	3	24 (B.5.1.2)	16	12	L4, T4-5	L4, T4-5
5	Base-3: 17	3	24 (B.5.1.3)	14	10	L3-4, T4	L4, T4
6	Base-2: 17	3	24 (B.1.1.2)	16	11	L4, T3-4	L3-4, T4
7	Base-3: 17	3	24 (B.1.1.3)	17	13	L3, T3-4	L3, T4
6	Base-3: 17	3	12 (B.1.3.1)	10	7	L4, T4-5	L4, T4-5
8	Base-3: 17	3	24 (B.2.3.3)	16	12	L3, T3-4	L2-3, T3-4
9	Base-3: 17	3	24 (B.3.3.3)	13	10	L3, T4	L3, T4
10	Base-3: 17	3	24 (B.4.1.2)	19	12	L2-3, T3	L3, T3-4

## REIVINDICACIONES

## 1. Formulaci3n que contiene

(A) en total en el intervalo del 1 % al 50 % en peso al menos de un aminocarboxilato, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA), 3cido iminodisucc3nico (IDS) y diacetato de 3cido glut3mico (GLDA) as3 como sus sales,  
 (B) en total en el intervalo del 0,001 % al 5 % en peso al menos de un pol3mero de alquilenimina, que est3 modificado de manera covalente con al menos un 3cido carbox3lico o al menos un derivado de un 3cido carbox3lico o al menos un derivado de 3cido carb3nico, habiendo reaccionado hasta como m3ximo el 75 % en moles de los 3tomos de n3tr3geno de los grupos amino primarios y secundarios del pol3mero de alquilenimina con 3cido carbox3lico o bien derivado de 3cido carbox3lico o bien 3cido carb3nico o con 3cido cianh3drico y formaldeh3do,

con respecto en cada caso al contenido de s3lidos de la respectiva formulaci3n.

2. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, **caracterizada porque** est3 libre de fosfatos y polifosfatos.

3. Formulaci3n seg3n las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el pol3mero de alquilenimina modificado de manera covalente (B) se selecciona de pol3meros de alquilenimina,

(B1) que han reaccionado con al menos un 3cido carbox3lico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etil3nicamente insaturado o  
 (B2) que han reaccionado con al menos un 3cido carbox3lico C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que no presenta ning3n doble enlace etil3nico,  
 (B3) que han reaccionado con al menos un 3ster de 3cido carb3nico y  
 (B4) que han reaccionado con 3cido cianh3drico y formaldeh3do.

4. Formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** presenta un contenido de metales pesados inferior a 0,05 ppm, con respecto al contenido de s3lidos de la respectiva formulaci3n.

5. Formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el pol3mero de alquilenimina (B) se selecciona de aquellos en los que ha reaccionado en total del 5 % al 60 % en moles de los 3tomos de n3tr3geno de los grupos amino primarios y secundarios del pol3mero de alquilenimina con 3cido carbox3lico o bien derivado de 3cido carbox3lico.

6. Formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** es s3lida a temperatura ambiente.

7. Formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** contiene agua en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso.

8. Formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el pol3mero de alquilenimina modificado de manera covalente (B) presenta una densidad de carga cati3nica de al menos 5 meq/g.

9. Uso de formulaciones seg3n una de las reivindicaciones 1 a 8 para el lavado de la vajilla y utensilios de cocina, lav3ndose con agua de una dureza de 1 a 30° dH.

10. Uso de formulaciones seg3n una de las reivindicaciones 1 a 8 para el lavado de objetos que presentan al menos una superficie de vidrio que puede estar decorada o no decorada.

11. Uso seg3n las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado porque** se trata en el caso del lavado de un lavado con una m3quina lavavajillas.

12. Uso seg3n una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** se usa al menos una formulaci3n seg3n una de las reivindicaciones 1 a 8 para el lavado de vasos, jarrones de cristal y recipientes de vidrio para cocinar.

13. Procedimiento para la preparaci3n de formulaciones seg3n una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se mezclan entre s3

(A) aminocarboxilato, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA), 3cido iminodisucc3nico (IDS) y diacetato de 3cido glut3mico (GLDA) as3 como sus sales, y  
 (B) al menos un pol3mero de alquilenimina, que est3 modificado de manera covalente con al menos un 3cido carbox3lico o al menos un derivado de un 3cido carbox3lico o al menos un derivado de 3cido carb3nico, habiendo reaccionado hasta como m3ximo el 75 % en moles de los 3tomos de n3tr3geno de los grupos amino primarios y secundarios del pol3mero de alquilenimina con 3cido carbox3lico o bien derivado de 3cido carbox3lico o bien 3cido carb3nico o con 3cido cianh3drico y formaldeh3do,

y dado el caso otros componentes en una o varias etapas en presencia de agua y a continuaci3n se separa el agua completa o parcialmente.



14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** se separa el agua mediante secado por pulverización o granulación por pulverización.