

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 819**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00	(2006.01)
C11D 3/20	(2006.01)
C11D 3/33	(2006.01)
C11D 3/37	(2006.01)
C11D 3/04	(2006.01)
C11D 3/12	(2006.01)
C11D 3/34	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2012 PCT/EP2012/070229**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13057041**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012 E 12770153 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2768936**

54 Título: **Formulaciones, su uso como o para la fabricación de detergentes para vajillas y su fabricación**

30 Prioridad:

19.10.2011 EP 11185838

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HÜFFER, STEPHAN;
HARTMANN, MARKUS;
FISCHER, SONJA y
FASSBENDER, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 626 819 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 fabricación de detergentes para vajillas y su fabricación

La presente invención se refiere a formulaciones que contienen

5 (A) en total en el intervalo del 1 al 50 % en peso de por lo menos un compuesto elegido de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos así como sus sales,

(B) en total en el intervalo del 0,05 al 0,4 % en peso de por lo menos una sal de bismuto, indicado como bismuto o bien iones de bismuto, y

(C) en total en el intervalo del 0,05 al 2 % en peso de por lo menos un homo- o copolímero de etilenimina,

referidos en cada caso al contenido de sólidos de la formulación en cuestión.

10 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de formulaciones de acuerdo con la invención y su uso como o para la fabricación de detergentes para vajillas, en particular de detergentes para vajillas para la limpieza mecánica de vajillas.

15 Los detergentes para vajillas tienen que satisfacer muchas exigencias. Así, tienen que limpiar básicamente la vajilla, no deberían exhibir sustancias dañinas o potencialmente dañinas en el agua residual, deberían garantizar el escurrimiento y secado del agua de la vajilla, y no deberían conducir a problemas en la operación de la lavadora de platos. Finalmente, no debería conducir a consecuencias indeseables desde el punto de vista estético en el objeto que va a ser lavado. En esta relación, se mencionan en particular la corrosión del vidrio.

20 La corrosión del vidrio se materializa no sólo por efectos mecánicos, por ejemplo por fricción mutua de la cristalería o contacto mecánico de la cristalería con partes de la lavadora, sino que es promovida principalmente por influencia química. Por ejemplo, por limpieza mecánica repetida pueden disolverse determinados iones del vidrio, lo cual modifica de manera desventajosa las propiedades ópticas y con ello estéticas.

25 En la corrosión del vidrio se observan varios efectos. Por un lado puede observarse la formación de finas fisuras microscópicas, que se hacen perceptibles en forma de líneas. Por otro lado, en muchos casos puede observarse la formación de una opacidad general, por ejemplo una rugosidad, que da al vidrio en cuestión una apariencia no estética. Tales efectos pueden dividirse en total también en coloración iridiscente, formación de fisuras así como opacidades superficiales y anulares.

A partir de los documentos US 5,981,456 y WO 99/05248 se conocen numerosos detergentes para vajillas, a las cuales pueden agregarse sales de zinc o de bismuto, para proteger los cubiertos ante la pérdida de lustre o la corrosión.

30 A partir del documento WO 2002/64719 se conoce que pueden usarse determinados copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados en detergentes para vajillas.

En el documento EP 1 721 962 A se manifiestan formulaciones para el lavado de vajillas, que contienen MGDA o IDS y un compuesto de bismuto.

35 A partir del documento WO 2010/020765 se conocen detergentes para vajillas, que contienen polietilenimina. Tales detergentes para vajillas pueden contener fosfato o ser libres de fosfato. Se les atribuye una buena inhibición de la corrosión del vidrio. Se disuade de los detergentes para vajillas que contienen zinc y bismuto.

Al respecto, sin embargo la corrosión del vidrio, en particular la corrosión de líneas y la opacidad, no es en muchos casos retardada o impedida de manera suficiente.

40 Existió por consiguiente el objetivo de preparar formulaciones, que sean adecuadas como o para la fabricación de detergentes para vajillas y que eviten las desventajas conocidas del estado de la técnica y que inhiban la corrosión del vidrio o por lo menos la disminuyan de modo particular. Además, existió el objetivo de suministrar un procedimiento para la fabricación de formulaciones, que sean adecuadas como o para la fabricación de detergentes para vajillas y que eviten las desventajas conocidas del estado de la técnica. Existió además el
45 objetivo de suministrar usos de las formulaciones.

De acuerdo con ello, se encontraron las formulaciones definidas al principio, denominadas brevemente también formulaciones de acuerdo con la invención.

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen

(A) En total en el intervalo de 1 a 50 % en peso de por lo menos un compuesto elegido de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos, en el marco de la presente invención denominados también brevemente como aminocarboxilato (A) o bien poliaminocarboxilato (A) o también compuesto (A), así como sus derivados y preferiblemente sales.

El compuesto (A) puede estar presente como ácido libre o preferiblemente en forma parcial o totalmente neutralizada, por consiguiente como sal. Como iones contrarios entran en consideración por ejemplo cationes inorgánicos, por ejemplo amonio, alcalinos o alcalinotérreos, preferiblemente Mg^{2+} , en particular preferiblemente Na^+ , K^+ , o cationes orgánicos, preferiblemente amonio sustituido con uno o varios radicales 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.

En una forma de realización de la presente invención, se elige el compuesto (A) de entre en derivados de aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos, por ejemplo de ésteres de metilo o etilo.

En el marco de la presente invención se entiende por aminocarboxilatos (A) ácido nitrilotriacético y aquellos compuestos orgánicos, que exhiben un grupo amino terciario, que exhiben uno o dos grupos CH_2-COOH , que como se mencionó previamente puede(n) estar neutralizado(s) parcial o totalmente. En el marco de la presente invención, se entiende por poliaminocarboxilatos (A) aquellos compuestos orgánicos que exhiben por lo menos dos grupos amino terciarios, que independientemente uno de otro exhiben en cada caso uno o dos grupos CH_2-COOH , que como se mencionó anteriormente, puede(n) estar neutralizado(s) parcial o totalmente.

En otra forma de realización de la presente invención, se eligen aminocarboxilatos (A) de aquellos compuestos orgánicos que exhiben un grupo amino secundario, que exhiben uno o dos grupos $CH(COOH)CH_2-COOH$, que como se mencionó anteriormente puede(n) estar neutralizado(s) parcial o totalmente. En otra forma de realización de la presente invención, se eligen poliaminocarboxilatos (A) de aquellos compuestos orgánicos que exhiben por lo menos dos grupos amino secundarios, que exhibe cada uno un grupo $CH(COOH)CH_2-COOH$, que como se mencionó anteriormente pueden estar usados parcial o totalmente.

Los poliaminocarboxilatos (A) preferidos son elegidos de entre ácido 1,2-diaminoetanotetraacético, iminodisuccinato (IDS), dietilentriaminopentaacetato (DTPA), hidroxietilendiaminotriacetato (HEDTA), y sus respectivas sales, en particular preferiblemente las sales de metales alcalinos, en particular las sales de sodio.

Los aminocarboxilatos (A) y poliaminocarboxilatos (A) preferidos son ácido nitrilotriacético y aquellos compuestos orgánicos que tienen una estructura a base de un aminoácido, cuyo(s) grupo(s) amino exhibe(n) uno o dos grupos CH_2-COOH y son grupos amino terciarios. Al respecto, pueden elegirse aminoácidos de entre aminoácidos L, aminoácidos R y mezclas de enantiómeros de aminoácidos, por ejemplo los racematos.

En una forma de realización de la presente invención se elige el compuesto (A) de entre metilglicindiacetato (MGDA), ácido nitrilotriacético y diacetato de ácido glutámico así como sus derivados y preferiblemente sus sales, en particular sus sales de sodio. Se prefieren de modo muy particular metilglicindiacetato así como la sal de trisodio de MGDA.

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen en total en el intervalo de 0,05 a 0,4 % en peso de por lo menos una sal de bismuto (B). Pueden elegirse sales de bismuto (B) de entre sales de bismuto solubles en agua y no solubles en agua. Al respecto, en el marco de la presente invención se denominan como no solubles en agua aquellas sales de bismuto (B), que en agua destilada a $25^\circ C$ exhiben una solubilidad de 0,1 g/l o menos. Las sales de bismuto (B), que exhiben una mayor solubilidad en agua son denominadas en consecuencia en el marco de la presente invención, como sales de bismuto solubles en agua.

En una forma de realización de la presente invención se elige la sal de bismuto (B) de entre acetato de bismuto, nitrato de bismuto, sulfato de bismuto, triformiato de bismuto ("bismuto formiato"), galato de bismuto y trismetanosulfonato de bismuto, se prefieren galato de bismuto y trismetanosulfonato de bismuto.

En otra forma de realización de la presente invención se elige la sal de bismuto (B) de entre Bi_2O_3 , $Bi_2O_3 \cdot aq$, $BiO(OH)$. Se prefiere $BiO(OH)$.

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

El catión en la sal de bismuto (B) puede estar en forma de complejo, formando complejo por ejemplo con ligandos

de amoníaco o con ligandos de agua, y en particular está presente en forma hidratada. Para facilitar la notación, en el marco de la presente invención se omiten por regla general los ligandos, cuando los ligandos son agua.

5 Dependiendo de la forma como se ajusta el valor de pH de la mezcla de acuerdo con la invención, puede transformarse la sal de bismuto (B). De este modo es posible por ejemplo que para la fabricación de la formulación de acuerdo con la invención se use acetato de bismuto o BiCl_3 , pero éste a un valor de pH de 8 o 9 en ambiente acuoso se transforma en $\text{BiO}(\text{CH}_3\text{COO})$ o BiOCl , $\text{BiO}(\text{OH})$ o $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-aq}$, el cual puede estar en forma de complejo o no.

10 La sal de bismuto (B) está presente en tales formulaciones de acuerdo con la invención, que a temperatura ambiente son sólidas, preferiblemente en forma de partículas que tienen por ejemplo un promedio de diámetro (promedio aritmético) en el intervalo de 10 nm a 100 μm , preferiblemente 100 nm a 5 μm , determinado por ejemplo mediante dispersión Röntgen.

La sal de bismuto (B) está presente en tales formulaciones de acuerdo con la invención, que son líquidas a temperatura ambiente, en forma disuelta o en forma sólida o en forma coloidal.

15 La formulación de acuerdo con la invención contiene (C) en total en el intervalo de 0,05 a 2 % en peso de por lo menos un copolímero o preferiblemente un homopolímero de etilenimina, denominado conjuntamente en forma abreviada también polietilenimina (C).

20 En el marco de la presente invención se entiende por copolímeros de etilenimina también copolimerizados de etilenimina (aziridina) con uno o varios homólogos superiores de etilenimina, como propilenimina (2-metilaziridina), 1- o 2-butilenimina (2-etilaziridina o bien 2,3-dimetilaziridina), por ejemplo con 0,01 a 75 % molar de uno o varios homólogos de etilenimina, referido a la cantidad de etilenimina. Sin embargo, se prefieren aquellos copolímeros, que contienen copolimerizados sólo etilenimina y en el intervalo de 0,01 a 5 % molar, homólogos de etilenimina, y en particular homopolimerizado de etilenimina.

En una forma de realización de la presente invención, se eligen copolímeros de etilenimina (C) de copolimerizados injertos de etilenimina (C). Tales copolimerizado injertos son

25 En una forma de realización de la presente invención se eligen copolímeros (C) injertos de etilenimina de aquellos polimerizados que son obtenibles mediante injerto de poliamidoaminas con etilenimina. Preferiblemente son copolímeros (C) injertos de etilenimina constituidos de 10 a 90 % en peso de poliamidoamina como base de injerto y 90 a 10 % en peso de etilenimina como cobertura de injerto, referido en cada caso al copolímero (C) injerto de etilenimina.

30 Las poliamidoaminas son obtenibles por ejemplo mediante condensación de polialquilenpoliaminas en forma pura, como mezcla mutua o en mezcla con diaminas.

35 En el marco de la presente invención se entienden por polialquilenpoliaminas aquellos compuestos que contienen por lo menos 3 átomos básicos de nitrógeno en la molécula, por ejemplo dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetramina, tripropilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina y N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina.

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

40 En otra forma de realización de la presente invención se eligen copolímeros (C) injertos de etilenimina de aquellos polimerizados, que pueden prepararse mediante injerto de polivinilaminas como base de injerto con etilenimina u oligómeros de la etilenimina, por ejemplo dímeros o trímeros de la etilenimina. Preferiblemente son copolímeros (C) injertos de etilenimina constituidos de 10 a 90 % en peso de polivinilamina como base de injerto y 90 a 10 % en peso de etilenimina como cobertura de injerto, referidos en cada caso al copolímero (C) injerto de etilenimina.

45 Sin embargo, preferiblemente se elige como componente de la formulación de acuerdo con la invención por lo menos una polietilenimina (C) en forma de un homopolímero, preferiblemente no entrecruzado.

De acuerdo con una forma particular de realización de la invención, la polietilenimina (C) exhibe un promedio de peso molecular M_n de 500 g/mol a 125.000 g/mol, preferiblemente de 750 g/mol a 100.000 g/mol.

50 En una forma de realización de la presente invención, la polietilenimina (C) exhibe un promedio de peso molecular M_w en el intervalo de 500 a 1.000.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 600 a 75.000 g/mol, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 800 a 25.000 g/mol, que puede ser determinado por ejemplo mediante

cromatografía de permeación en gel (GPC).

En la presente invención se eligen polietileniminas (C) de entre polietileniminas altamente ramificadas. Las polietileniminas (C) altamente ramificadas son mediante su

- 5 En una forma de realización de la presente invención, se eligen polietileniminas (C) de entre polietileniminas altamente ramificadas. Las polietileniminas (C) altamente ramificadas se caracterizan por su elevado grado de ramificación (grado de ramificación, DB). El grado de ramificación es determinado por ejemplo mediante espectroscopía RMN ¹³C, preferiblemente en D₂O, y está definido como sigue:

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

- 10 con D (dendrítico) correspondiente a la cantidad de grupos amino terciarios, L (lineal) correspondiente a la cantidad de grupos amino secundarios y T (terminal) correspondiente a la cantidad de grupos amino primarios.

Como polietileniminas (C) altamente ramificadas son válidas en el marco de la presente invención, polietileniminas (C) con DB en el intervalo de 0,1 a 0,95, preferiblemente 0,25 a 0,90 de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,30 a 0,80 % y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 0,5.

- 15 Como polietileniminas (C) dendríméricas son válidas en el marco de la presente invención polietileniminas (C) con una construcción estructural y molecular consistente.

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

- 20 De acuerdo con una forma particular de realización de la invención, la polietilenimina (C) son polietileniminas altamente ramificadas (homopolímeros) con un promedio de peso molecular M_n de 500 g/mol a 125.000 g/mol, preferiblemente de 750 g/mol a 100.000 g/mol, que es elegida de entre dendrímeros.

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen

- 25 En total en el intervalo de 1 a 50 % en peso de compuesto (A), preferiblemente 10 a 25 % en peso, en total en el intervalo de 0,05 a 0,4 % en peso de sal de bismuto (B), preferiblemente 0,1 a 0,2 % en peso, y en total 0,05 a 2 % en peso de homo- o copolímero de etilenimina (C), preferiblemente 0,1 a 0,5 % en peso, referidos en cada caso al contenido de sólidos de la formulación en cuestión.

Al respecto, la cantidad de sal de bismuto es indicada como bismuto o bien iones bismuto. Mediante ello puede sustraerse la cantidad de ion contrario. 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.

- 30 Sin querer dar preferencia a una teoría determinada, es posible que en formulaciones de acuerdo con la invención la sal de bismuto (B) pueda estar presente en forma de complejo con polietilenimina (C).

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

- 35 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención está libre de fosfatos y polifosfatos, en los que los hidrogenofosfatos están incluidos, por ejemplo libre de fosfato de trisodio, polifosfato de pentasodio y metafosfato de hexasodio. En el marco de la presente invención, en relación con fosfatos y polifosfatos, bajo "libre de" debería entenderse que el contenido de fosfato y polifosfato en suma está en el intervalo de 10 ppm a 0,2 % en peso, determinado mediante gravimetría.

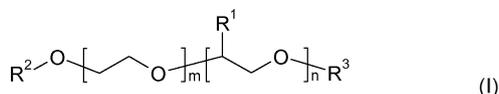
- 40 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención está libre de tales compuestos de metales pesados, que no actúan como catalizadores de blanqueo, en particular de compuestos de hierro y zinc. En el marco de la presente invención, en relación con compuestos de metales pesados, bajo "libre de" debería entenderse que el contenido de compuestos de metales pesados, que no actúan como catalizadores de blanqueo, en suma está en el intervalo de 0 a 100 ppm, preferiblemente 1 a 30 ppm, determinado según el procedimiento de lixiviación.

- 45 Como "metales pesados" son válidos en el marco de la presente invención todos los metales con una densidad específica de por lo menos 6 g/cm³, pero no bismuto. En particular son válidos como metales pesados, los metales nobles así como zinc, hierro, cobre, plomo, estaño, níquel, cadmio y cromo.

Preferiblemente, la formulación de acuerdo con la invención no contiene cantidades medibles de compuestos de zinc, por consiguiente por ejemplo inferiores a 1 ppm.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención puede exhibir otros ingredientes (D), por ejemplo uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios mejoradores del poder de lavado, en particular mejoradores de poder de lavado libre de fósforo, uno o varios co-mejoradores de poder de lavado, uno o varios soportes alcalinos, uno o varios agentes de blanqueo, uno o varios catalizadores de blanqueo, uno o varios activadores de blanqueo, uno o varios agentes estabilizadores de blanqueo, uno o varios antiespumantes, uno o varios inhibidores de corrosión, uno o varios materiales estructurales, amortiguadores, colorantes, uno o varios aromatizantes, uno o varios solventes orgánicos, uno o varios agentes auxiliares para formación de comprimidos, uno o varios agentes de desintegración, uno o varios espesantes, o uno o varios promotores de solubilidad.

- 5
- 10 Son ejemplos de tensioactivos en particular tensioactivos no iónicos así como mezclas de tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos con tensioactivos no iónicos. Son tensioactivos no iónicos preferidos alcoholes con grupos alcoxi y alcoholes grasos con grupo alcoxilo, copolimerizados di- 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.
- 15 Son ejemplos preferidos de alcoholes con grupo alcoxilo y alcoholes grasos con grupo alcoxilo por ejemplo compuestos de la fórmula general (I)

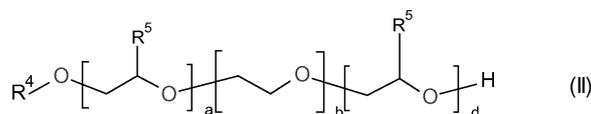


en la cual las variables se definen como sigue:

- 20 R^1 elegido de entre alquilo C_1 - C_{10} lineal, preferiblemente etilo y de modo particular preferiblemente metilo,
- R^2 elegido de entre alquilo C_8 - C_{22} , por ejemplo n - C_8H_{17} , n - $C_{10}H_{21}$, n - $C_{12}H_{25}$, n - $C_{14}H_{29}$, n - $C_{16}H_{33}$ o n - $C_{18}H_{37}$,
- R^3 elegido de entre alquilo C_1 - C_{10} , metilo, etilo, n -propilo, iso-propilo, n -butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-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,
- 25 m y n están en el intervalo de cero a 300, en el que la suma de n y m es por lo menos uno. Preferiblemente m está en el intervalo de 1 a 100 y n en el intervalo de 0 a 30.

Al respecto, los compuestos de la fórmula general (I) son copolímeros de bloque o copolímeros aleatorios, preferiblemente copolímeros de bloque.

Otros ejemplos preferidos de alcoholes con grupo alcoxilo y alcoholes grasos con grupo alcoxilo son por ejemplo compuestos de la fórmula general (II)



- 30 en la que las variables se definen como sigue:
- R^5 igual o diferente y elegido de entre alquilo C_1 - C_4 lineal, preferiblemente en cada caso igual y etilo y de modo particular preferiblemente metilo,
- R^4 elegido de entre 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 - $C_{18}H_{37}$.
- 35 a un número entero en el intervalo de 1 a 6,
- b es un número entero en el intervalo de 4 a 20,
- d es un número entero en el intervalo de 4 a 25.

Al respecto, los compuestos de la fórmula general (II) pueden ser copolímeros de bloque o copolímeros aleatorios, preferiblemente son copolímeros de bloque.

- 40 Otros tensioactivos no iónicos adecuados son elegidos de entre copolímeros de di- y multibloque, constituidos de óxido de etileno y óxido de propileno. Otros tensioactivos no iónicos adecuados son elegidos de entre ésteres de sorbitano etoxilados o propoxilados. Así mismo son adecuados óxidos de amina o alquilglicósidos. En los

documentos EP-A 0 851 023 y en DE-A 198 19 187 se encuentra una vista general de otros tensioactivos no iónicos adecuados.

Pueden estar presentes también mezclas de varios tensioactivos no iónicos diferentes.

5 Son ejemplos de tensioactivos aniónicos alquil C₈-C₂₀ sulfatos, alquil C₈-C₂₀ sulfonatos y alquil C₈-C₂₀ etersulfatos con una a 6 unidades de óxido de etileno por molécula.

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

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener una o varias enzimas. Son ejemplos de enzimas las lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterases, pectinasas, lactasas y peroxidases.

10 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo a 5 % en peso de enzima, se prefiere 0,1 a 3 % en peso, referida en cada caso al contenido total de sólidos de la formulación de acuerdo con la invención.

15 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios amplificadores del poder de lavado, en particular amplificadores del poder de lavado libres de fosfato. Son ejemplos de amplificadores adecuados del poder de lavado los silicatos, en particular disilicato de sodio y metasilicato de sodio, zeolitas, silicatos en placas, en particular aquellos de la fórmula α -Na₂Si₂O₅, β -Na₂Si₂O₅, y δ -Na₂Si₂O₅, además ácido cítrico y sus sales de metales alcalinos, ácido succínico y sus sales de metales alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, ácido α -hidroxipropiónico, malonatos alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, alquil- y alqueniildisuccinatos, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, almidón oxidado, y amplificadores poliméricos del poder de lavado, por ejemplo policarboxilatos y ácido poliasparagínico.

20 En una forma de realización de la presente invención, se elige el amplificador del poder de lavado de entre policarboxilatos, por ejemplo sales de metales alcalinos de homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico.

25 Como comonómeros son adecuados los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero adecuado es en particular ácido poliacrílico, el cual exhibe preferiblemente un promedio de peso molecular M_w en el intervalo de 2.000 a 40.000 g/mol, preferiblemente 2.000 a 10.000 g/mol, en particular 3.000 a 8.000 g/mol. Son adecuados además copolímeros de policarboxilatos, en particular aquellos 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 por lo menos un monómero del grupo consistente en ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ o ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, con por lo menos un monómero modificado para que sea hidrofílico o hidrófobo, como se enumeran a continuación.

35 Son monómeros hidrófobos adecuados por ejemplo isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas, por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno, α -olefinas C₂₂, una mezcla de α -olefinas C₂₀-C₂₄ y poliisobuteno con en promedio 12 a 100 átomos de C por molécula.

40 Son monómeros hidrofílicos adecuados monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, así como monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alquileo. Por ejemplo se mencionan: alilalcohol, isoprenol, metoxipoli(etilenglicol)(met)acrilato, metoxipoli(propilenglicol)(met)acrilato, metoxipoli(butilenglicol)(met)acrilato, metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno)(met)acrilato, etoxipoli(etilenglicol)(met)acrilato, etoxipoli(propilenglicol)(met)acrilato, etoxipoli(butilenglicol)(met)acrilato y etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno)(met)acrilato. Al respecto, los polialquilenglicoles pueden contener 3 a 50, en particular 5 a 40 y sobretodo 45 10 a 30 unidades de óxido de alquileo por molécula.

Al respecto, son monómero que tienen grupos ácido sulfónico particularmente preferidos ácido 1-acril-amido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-met-acrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidrox-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 2-sulfoetilmetacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como sales de los ácidos mencionados, como sus sales de sodio, potasio o amonio.

Son monómeros que contienen grupos fosfonato particularmente preferidos los ácidos vinilfosfónicos y sus sales.

Además, como amplificadores del poder de lavado pueden usarse también polímeros anfóteros.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo en el intervalo de en total 10 a 50 % en peso, preferiblemente a 20 % en peso de amplificadores del poder de lavado.

- 5 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios co-amplificadores del poder de lavado.

Los fosfonatos son ejemplos de co-amplificadores del poder de lavado, por ejemplo hidroxialcanofosfonatos y aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es de particular importancia como co-amplificador del poder de lavado el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Preferiblemente se usa la sal de sodio, en la que reacciona la sal neutra de disodio y la sal alcalina de tetrasodio (valor de pH 9). Como aminoalcanofosfonatos entran en consideración preferiblemente etilendiaminatetra-metilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminapentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se usan preferiblemente en forma de la sal de sodio que da reacción neutra, por ejemplo como sal de hexasodio del EDTMP o bien como sal de hepta- y octasodio del DTPMP.

- 10

- 15 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios soportes alcalinos. Los soportes alcalinos cuidan por ejemplo por el valor de pH de por lo menos 9, cuando se desea un pH alcalino. Son adecuados por ejemplo carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos y metasilicatos de metales alcalinos. En cada caso el metal alcalino preferido es potasio, se prefiere particularmente sodio.

- 20 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios agentes de blanqueo, por ejemplo uno o varios agentes de blanqueo con oxígeno o uno o varios agentes de blanqueo que tienen cloro. Son ejemplos de agentes de blanqueo adecuados que tienen oxígeno perborato de sodio, anhidro o por ejemplo como monohidrato o como tetrahidrato o el así llamado dihidrato, percarbonato de sodio, anhidro o por ejemplo como monohidrato, peróxido de hidrógeno, persulfatos, perácidos orgánicos como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido peroxi- α -naftoico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido perbenzoico, ácido peroxiláurico, 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.

- 25

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo en el intervalo de 0,5 a 15 % en peso de agente de blanqueo que tienen oxígeno.

- 30 Los agentes de blanqueo adecuados que tienen cloro son por ejemplo 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina, N-N-clorosulfamida, cloramina T, cloramina 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 por ejemplo en el intervalo de 3 a 10 % en peso de agente de blanqueo que tiene cloro.

- 35 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios catalizadores de blanqueo. Pueden elegirse catalizadores de blanqueo de entre sales de metales de transición o bien complejos de metales de transición que fortalecen el blanqueo, como por ejemplo complejos ácidos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno o complejos de carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno. También se pueden usar como catalizadores de blanqueo complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos de trípode que tienen nitrógeno así como complejos de amina de cobalto, hierro, cobre y rutenio.

- 40

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 como por ejemplo N-nonanoilsuccinimida" 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o nitrilquats (sales de trimetilamonioacetoneitrilo).

- 45

Otros ejemplos de activadores adecuados de blanqueo son tetraacetiletilendiamina y tetraacetilhexilendiamina.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios inhibidores de corrosión. En el presente caso, bajo ellos se entienden aquellos compuestos que inhiben la corrosión de los metales. Son ejemplos de inhibidores adecuados de la corrosión los triazoles, en particular benzotriazole, bisbenzotriazole, aminotriazole, alquilaminotriazole, además derivados de fenol como por ejemplo hidroquinona, catecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol o pirogalol.

- 50

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

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios materiales estructurales, por ejemplo sulfato de sodio.

- 5 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios antiespumantes, elegidos 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 en total en el intervalo de 0,05 a 0,5 % en peso de antiespumante.

- 10 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o más ácidos, por ejemplo ácido metanosulfónico.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención exhiben un valor de pH en el intervalo de 5 a 14, preferiblemente 8 a 13.

- 15 Otro objetivo de la presente invención es el uso de formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza mecánica de vajillas y utensilios de cocina. En el marco de la presente invención, se mencionan como utensilios de cocina por ejemplo ollas, pailas, cazuelas, además objetos metálicos por ejemplo cucharas para desnatar, paletas y prensas para ajo.

- 20 Se prefiere el uso de las formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza mecánica de objetos, que tienen por lo menos una superficie de vidrio, que puede estar decorada o no. Al respecto, en el marco de la presente invención se entiende por una superficie de vidrio que el objeto en cuestión exhibe por lo menos una pieza de vidrio, que está en contacto con el aire del ambiente y que por el uso del objeto puede ensuciarse. De este modo los objetos en cuestión pueden ser tales que son esencialmente vidrios como vasos para beber o cuencos de vidrio. Pueden ser por ejemplo también tapas que exhiben componentes individuales de otros materiales, por ejemplo tapa de olla con borde y mango de metal.

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

- 25 Bajo el concepto "vidrio" se incluye cualquier vidrio, por ejemplo cristal de plomo y en particular vidrio a base de sodio y cal, vidrio cristal y vidrio borosilicato.

Preferiblemente la limpieza mecánica es un lavado con una lavadora de platos (inglés: *automatic dishwashing*).

En una forma de realización de la presente invención se usa por lo menos una formulación de acuerdo con la invención para la limpieza mecánica de vasos para beber, jarrones de vidrio y recipientes de vidrio para cocinar.

- 30 En una forma de realización de la presente invención, para la limpieza se usa agua con una dureza en el intervalo de 1 a 30 °dH, preferiblemente 2 a 25 °dH, en la que bajo dureza alemana se entiende en particular la dureza de calcio.

- 35 Si se usan formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza mecánica, se observa entonces también por repetida limpieza mecánica de objetos que exhiben por lo menos una superficie de vidrio, sólo muy baja tendencia a la corrosión del vidrio, y concretamente en sí misma entonces, cuando los objetos que exhiben por lo menos una superficie de vidrio se limpian junto con cubiertos o vajillas fuertemente sucios. Además, es claramente menos dañino usar formulaciones de acuerdo con la invención, para limpiar vidrio junto con objetos metálicos, por ejemplo junto con ollas, pailas o prensas para ajo.

- 40 Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de formulaciones de acuerdo con la invención, denominado brevemente también procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención. Para la ejecución del procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención puede procederse por ejemplo de modo que se mezclan mutuamente, por ejemplo batiendo

(A) por lo menos un compuesto elegido de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos así como sus sales y derivados,

- 45 (B) por lo menos una sal de bismuto,

(C) por lo menos un homo- o copolímero de etilenimina

dado el caso con otros componentes (D) en una o varias etapas en presencia de agua, y a continuación se elimina el agua, y concretamente de forma completa o por lo menos parcial.

El compuesto (A), la sal de bismuto (B) y la polietilenimina (C) fueron definidos anteriormente.

5 En una forma de realización de la presente invención puede, antes de la eliminación por lo menos parcial del agua, mezclarse con uno o varios otros ingredientes (D) para la formulación de acuerdo con la invención, por ejemplo con uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios amplificadores de poder de lavado, en particular amplificadores del poder de lavado libres de fósforo, uno o varios co-amplificadores del poder de lavado, uno o varios soportes alcalinos, uno o varios agentes de blanqueo, uno o varios catalizadores de blanqueo, uno o varios activadores de blanqueo, uno o varios estabilizantes de blanqueo, uno o varios antiespumantes, uno o varios inhibidores de corrosión, uno o varios materiales estructurales, con amortiguador o colorante.

10 En una forma de realización se procede de modo que se elimina el agua total o parcialmente, por ejemplo hasta una humedad residual en el intervalo de cero a 5 % en peso de la formulación de acuerdo con la invención, en lo cual se la evapora, en particular mediante secado por atomización, granulación por atomización o compactación.

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

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

Mediante el procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención puede obtenerse fácilmente la formulación de acuerdo con la invención.

20 Las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención pueden ser preparadas empacadas o no empacadas, en forma líquida o sólida, en una o varias fases, como comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación. El contenido de agua de formulaciones líquidas puede variar de 35 a 90% de agua.

Se aclara la invención mediante los siguientes ejemplos de trabajo.

25 General: sobre ello se consideró que después de la primera limpieza del espécimen de prueba en la máquina doméstica lavadora de vajillas hasta después del pesaje y toma de muestra visual del vidrio, se tomaron los especímenes de prueba sólo con guantes limpios de algodón, con ello no se distorsionó al peso o bien la impresión visual del espécimen de prueba.

En el marco de la presente invención, siempre % y ppm definen % en peso o bien ppm en peso, cuando no se indique expresamente de otro modo y, en el caso de formulaciones de acuerdo con la invención, se refieren al contenido total de sólidos.

I. Fabricación de formulaciones de acuerdo con la invención

30 I.1 Fabricación de mezclas base

Primero se fabricaron mezclas base, que contenían los materiales de entrada de acuerdo con la tabla 1.

Tabla 1: Mezclas base para investigación 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
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$	5	5	5
Acido poliacrílico M_w 4.000 g/mol como sal de sodio, totalmente neutralizado	10	10	10
Percarbonato de sodio	10.5	10.5	10.5
TAED	4	4	4
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	2	2	2
Na_2CO_3	19.5	19.5	19.5
Dihidrato de citrato de sodio	0	22.5	30
HFDP	0.5	0.5	0.5

Todos los datos de cantidades en g

Abreviaturas:

MGDA: ácido metilglicindiacético como sal de trisodio

TAED: N,N,N',N'-tetraacetiletilendiamina

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

I.2 Fabricación de formulaciones de acuerdo con la invención

En un vaso de vidrio de 100 ml se colocaron previamente 20 ml de agua destilada y se añadió sucesivamente con agitación:

10 Sal de bismuto (B.1) o (B.2) o (B.3) o (B.4) o (B.5) según la tabla 2 polietilenimina (C.1), (C.2) o (C.3) según la tabla 2

Se agitó por 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación se añadió la sal de trisodio de MGDA (A.1), se disolvió en 30 ml de agua, según la tabla 2. Se obtuvo una solución clara transparente. Después se agregó mezcla base según la tabla 2, se agitó nuevamente y se evaporó el agua. Se obtuvieron las formulaciones de acuerdo con la invención, que se probaron de acuerdo con la tabla 2.

15 Para la fabricación de formulaciones de comparación se procedió de manera análoga, sin embargo se omitieron la sal de bismuto (B) o la polietilenimina (C) o ambas.

Cuando se dosificaron en la prueba de inmersión las correspondientes cantidades de mezclas base separadamente de la solución acuosa de (A.1), (B) o (C), se obtuvieron los mismos resultados que cuando se probó la formulación seca con iguales cantidades de principios activos. Por consiguiente no depende del orden de dosificación.

20 (B.1) nitrato de bismuto: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(B.2) sulfato de bismuto $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$

(B.3) formiato de bismuto

(B.4) trismetansulfonato de bismuto

(B.5) galato de bismuto

25 Los datos de cantidades de sales de bismuto se refieren siempre a bismuto.

(C.1): homopolímero de polietilenimina, M_w 800 g/mol, DB = 0,63

(C.2): homopolímero de polietilenimina, M_w 5.000 g/mol, DB = 0,67

(C.3): homopolímero de polietilenimina, M_w 25.000 g/mol, DB = 0,70

30 II. Uso de formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones de comparación para la limpieza mecánica de vidrio

La evaluación de las formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones de comparación ocurrió como sigue.

II.1 Procedimiento de evaluación de la prueba de inmersión

Equipo:

35 Olla de acero inoxidable (volumen aproximado 6 litros) con tapa con un hueco para termómetro de contacto Pieza de piso con rejilla con soporte para la olla de acero inoxidable

Agitador magnético con barras de agitación, termómetro de contacto, tapón de caucho como hueco

Condiciones del ensayo:

Temperatura: 75°C

ES 2 626 819 T3

Tiempo: 72 horas

5 litros de agua destilada o agua con dureza definida ("dureza de agua")

Como especímenes de ensayo se usaron en cada caso un vaso para champaña y una copita para licor de la compañía Libbey (NL), Material: vidrio de cal-soda.

5 Ejecución del ensayo:

Primero se lavó con el propósito del tratamiento previo del espécimen de prueba, en una máquina doméstica de lavado de vajillas (Bosch SGS5602) con 1 g de tensioactivo ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$) y 1 g de ácido cítrico, para eliminar eventuales contaminantes. Se secó el espécimen de prueba, se determinó su peso y se fijó a la pieza de piso con rejilla.

- 10 Se llenó la olla de acero inoxidable con 5,5 litros de agua y se agregaron 25 g de la correspondiente formulación de acuerdo con la invención según la tabla 3, en la que la tabla 3 especifica en cada caso individualmente los componentes activos (A.1), dado el caso (B), dado el caso (C) y mezcla base de la formulación de acuerdo con la invención o bien de la formulación de comparación. Se agitó el licor de limpieza así obtenido con ayuda del agitador magnético a 550 revoluciones por minuto. Se instaló el termómetro de contacto y se tapó la olla de acero inoxidable con la tapa, con ello no pudo evaporarse agua durante el ensayo. Se calentó a 75°C y se colocaron en la olla de acero inoxidable las piezas con el fondo de rejilla con los dos especímenes de prueba, en lo cual se cuidó que el espécimen de prueba estuviera sumergido completamente en el líquido.

- 15 Después de terminado el ensayo se retiraron los especímenes de prueba y se lavaron bajo corriente de agua destilada. Después se lavaron los especímenes de prueba en la máquina doméstica para lavado de vajillas con una formulación, consistente en 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, nuevamente con el programa de 55°C, para eliminar eventuales depósitos.

Para la evaluación de la erosión gravimétrica se pesaron los especímenes de prueba secos. A continuación ocurrió la evaluación visual del espécimen de prueba. Aquí se evaluó la superficie de los especímenes de prueba respecto a corrosión de líneas (canales en el vidrio) y corrosión con opacidad (opacidad superficial).

- 20 Después de terminado el ensayo se retiraron los especímenes de prueba y se lavaron bajo corriente de agua destilada. Después se lavaron los especímenes de prueba en la máquina doméstica para lavado de vajillas con una formulación, consistente en 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, nuevamente con el programa de 55°C, para eliminar eventuales depósitos.

- 25 Para la evaluación de la erosión gravimétrica se pesaron los especímenes de prueba secos. A continuación ocurrió la evaluación visual del espécimen de prueba. Aquí se evaluó la superficie de los especímenes de prueba respecto a corrosión de líneas (canales en el vidrio) y corrosión con opacidad (opacidad superficial).

Las evaluaciones ocurrieron según el siguiente esquema.

Corrosión de líneas:

L5: no se reconocen líneas

- 35 L4: en muy pequeñas zonas baja formación de líneas, fina corrosión de líneas

L3: corrosión de líneas en algunas zonas

L2: corrosión de líneas en varias zonas

L1: corrosión de líneas fuertemente marcada

Opacidad del vidrio

- 40 T5: no se reconoce opacidad

T4: baja opacidad en muy pequeñas zonas

T3: opacidades en algunas zonas

T2: opacidades en varias zonas

T1: opacidad muy marcada en casi toda la superficie del vidrio

ES 2 626 819 T3

En la toma de muestra se registraron también notas intermedias (por ejemplo L3-4).

Cuando para la prueba en lugar de agua, se usó agua dura con 2 ° dH, las formulaciones de acuerdo con la invención superaron siempre así mismo las correspondientes formulaciones de comparación, en lo que se refiere a la inhibición de la corrosión de vidrio.

5 II.2 Resultados

En la tabla 2 se resumen los resultados.

Tabla 2: Pruebas de inmersión

Ejemplo	Mezcla base: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Pérdida de peso vaso para champaña [mg]	Pérdida de peso copita para licor [mg]	Evaluación visual vaso para champaña	Evaluación visual copita para licor
V-1	Base -2: 16,37	5,63	---	---	210	112	L1-2, T2	L1-2, T2
V-2	Base -2: 19,37	5,63	20 (B.1)	---	170	95	L2, T2	L1-2, T2
3	Base -2: 19,37	5,63	20 (B.1)	30 (C.1)	113	62	L2-3, T2-3	L2-3, T2-3
V-4	Base -2: 19,37	5,63	20 (B.2)	---	163	90	L2, T2	L2, T2
5	Base -2: 19,37	5,63	20 (B.2)	30 (C.1)	109	57	L2-3, T2-3	L2, T2-3
V-6	Base -2: 19,37	5,63	20 (B.3)	---	158	84	L2, T2	L2, T2
7	Base -2: 19,37	5,63	20 (B.3)	30 (C.2)	101	53	L3, T2-3	L3, T2-3
V-8	Base -1: 13,75	11,25	20 (B.4)	---	154	82	L2-3, T2	L2-3, T2
9	Base -1: 13,75	11,25	20 (B.4)	30 (C.1)	97	48	L3-4, T3	L3-4, T3
10	Base -1: 13,75	11,25	20 (B.4)	30 (C.2)	103	50	L3, T3	L3, T3
V-11	Base -1: 13,75	11,25	20 (B.5)	---	138	65	L2-3, T2-3	L2, T2-3
12	Base -1: 13,75	11,25	20 (B.5)	30 (C.1)	65	35	L3-4, T4-5	L4, T4-5
13	Base -1: 13,75	11,25	20 (B.5)	30 (C.2)	77	42	L3-4, T4	L4, T4
V-14	Base -3: 21,25	3,75	20 (B.5)	---	120	60	L2-3, T2-3	L2-3, T2-3
15	Base -3: 21,25	3,75	20 (B.5)	30 (C.1)	57	29	L4, T4-5	L4, T4-5
16	Base -3: 21,25	3,75	20 (B.5)	30 (C.2)	61	32	L4, T4-5	L4, T4-5

ES 2 626 819 T3

Ejemplo	Mezcla base: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Pérdida de peso vaso para champaña [mg]	Pérdida de peso copita para licor [mg]	Evaluación visual vaso para champaña	Evaluación visual copita para licor
17	Base -3: 21,25	3,75	20 (B.5)	30 (C.3)	68	36	L4, T4	L4, T4
18	Base -3: 21,25	3,75	40 (B.5)	30 (C.1)	48	24	L5, T4-5	L5, T4-5
19	Base -3: 21,25	3,75	40 (B.5)	40 (C.1)	46	23	L5, T4-5	L5, T4-5

REIVINDICACIONES

1. Formulación que contiene
 - (A) en total en el intervalo del 1 al 50 % en peso de por lo menos un compuesto elegido de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos,
- 5 (B) en total en el intervalo del 0,05 al 0,4 % en peso de por lo menos una sal de bismuto (Bi), indicada como bismuto o bien iones bismuto,
- (C) en total en el intervalo del 0,05 al 2 % en peso de por lo menos un homo- o copolímero de etilenimina, referidos en cada caso al contenido de materia seca de la formulación en cuestión.
2. Formulación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** está libre de fosfatos y polifosfatos.
- 10 3. Formulación de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** se elige (C) de entre homopolímeros de etilenimina, lineales o ramificados, y copolímeros injertos de la etilenimina.
4. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** se elige sal de bismuto (B) de entre galato de bismuto y trismetansulfonato de bismuto.
- 15 5. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** se elige el compuesto (A) de entre metilglicindiacetato (MGDA), ácido nitrilotriacético y diacetato de ácido glutámico así como sus sales.
6. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** es sólido a temperatura ambiente.
7. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** contiene agua en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso.
- 20 8. Uso de formulaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para el lavado de vajillas, cubiertos y utensilios de cocina.
9. Uso de formulaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para el lavado de objetos que exhiben por lo menos una superficie de vidrio, que puede estar decorada o no.
- 25 10. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** el lavado es un lavado con una máquina para lavado.
11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** se usa por lo menos una formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para el lavado de vasos de bebida, jarrones de vidrio y recipientes de vidrio para la cocina.
12. Procedimiento para la preparación de formulaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7,
- 30 **caracterizado porque** se mezclan entre sí
 - (A) por lo menos un compuesto elegido de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos,
 - (B) por lo menos una sal de bismuto,
 - (C) por lo menos un homo- o copolímero de etilenimina
- 35 y dado el caso otros componentes en una o varias etapas en presencia de agua y a continuación se elimina el agua.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el agua es eliminada mediante secado por atomización.