

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 465**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/33** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2014 PCT/EP2014/052174**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14131585**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2014 E 14702846 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2961822**

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

30 Prioridad:

**28.02.2013 EP 13157192**

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

**13.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HÜFFER, STEPHAN;  
EBERT, SOPHIA;  
LUDOLPH, BJÖRN;  
MÜLLER, CHRISTOPH y  
GARCIA MARCOS, ALEJANDRA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 632 465 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 productos lavavajillas y su preparación

La presente invención se refiere a formulaciones que contienen

5 (A) 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) al menos una polipropilenimina que puede estar alcoxilada.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de formulaciones según la invención y a su uso como o para la preparación de productos lavavajillas, principalmente de productos lavavajillas para lavar vajillas en máquina.

10 Los productos lavavajillas tienen que cumplir diversos requisitos. De esta manera, tienen que limpiar a fondo lavavajillas, no deben presentar sustancias dañinas o potencialmente dañinas en el agua residual, deben permitir el escurrido y el secado del agua de la vajilla y no deben conducir a problemas durante la operación de la máquina de lavar. Finalmente no deben conducir a consecuencias estéticamente indeseadas sobre el artículo que va a limpiarse. En este contexto pueden mencionarse particularmente la corrosión de vidrio.

15 La corrosión del vidrio tiene lugar no solamente por efectos mecánicos, por ejemplo por fricción mutua de los vasos o por contacto mecánico de los vasos con piezas de la máquina de lavar, sino que se activa principalmente por influencias químicas. A manera de ejemplo, del vidrio pueden disolverse determinados iones debido a la limpieza repetida en la máquina, lo cual modifica desventajosamente las propiedades ópticas y, por lo tanto, estéticas.

20 En el caso de la corrosión del vidrio se observan varios efectos. Por una parte puede observarse la formación de grietas microscópicamente finas que se hacen notables en forma de líneas. Por otra parte, en muchos casos puede observarse una opacidad general, por ejemplo una rugosidad que permite dar un aspecto no estético al vidrio en cuestión. Efectos de este tipo también se subdividen en total en descoloramiento irisante, formación de estrías, así como opacidades planas y anulares.

25 La publicación WO 2006/108857 divulga polietileniminas alcoxiladas como aditivos a los productos para lavar. A manera de ejemplo se divulgan productos para lavar que contienen zeolitas o poliaminocarboxilatos tales como EDTA o penta-acetato de trietilendiamina como formadores de complejos.

La publicación WO 01/96516 propone formulaciones que contienen polietilenimina alcoxilada para limpiar superficies duras. Para el enjuague posterior se usa agua purificada.

30 Por la publicación WO 2010/020765 se conocen productos lavavajillas que contienen polietilenimina. Productos lavavajillas de este tipo pueden contener fosfato o estar libres de fosfato. Se les atribuye una buena inhibición de la corrosión del vidrio. Se desaconsejan productos lavavajillas que contienen zinc y bismuto. Pero en muchos casos la corrosión del vidrio, principalmente la corrosión de líneas y la opacidad se retrasa o se impide todavía de manera insuficiente.

35 Es decir que existía el objetivo de proporcionar formulaciones que fueran adecuadas como o para la preparación de productos lavavajillas y que impidieran las desventajas conocidas del estado de la técnica e inhibieran la corrosión del vidrio o al menos las redujeran particularmente bien. Además, existía el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de formulaciones que fueran adecuadas como o para la preparación de los productos lavavajillas y que impidieran las desventajas conocidas del estado de la técnica. Además, existía el objetivo de suministrar de las formulaciones.

40 Por consiguiente, han sido encontradas las formulaciones definidas al principio, también llamadas brevemente formulaciones de la invención.

Las formulaciones de la invención contienen

45 (A) 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 también llamado aminocarboxilato (A) o también compuesto (A), así como de preferencia sus sales.

50 El compuesto (A) se selecciona preferiblemente como ácido libre, de modo particularmente preferido en forma parcial o completamente neutralizada, es decir como una sal. Como contraiones se toman en consideración, por ejemplo, cationes inorgánicos, por ejemplo amonio, de metal alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , o cationes orgánicos, preferiblemente amonio sustituido con uno o varios residuos orgánicos, principalmente 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.

Compuestos (A) muy particularmente preferidos son las sales de metal alcalino, principalmente las sales de sodio de diacetato de metilglicina (MGDA), ácido iminodisuccínico (IDS) y diacetato de ácido glutámico (GLDA).

De manera muy particular se prefiere que el diacetato de metilglicina (MGDA), el ácido iminodisuccínico (IDS) y el diacetato de ácido glutámico (GLDA) se neutralicen completamente.

5 Las formulaciones de la invención contienen además

(B) al menos una polipropilenimina que puede estar alcoxilada.

Las polipropileniminas alcoxiladas en el contexto de la presente invención también se denominan brevemente "polipropilenimina (B) modificada" o "polipropilenimina alcoxilada (B)". Polipropilenimina no alcoxilada en el contexto de la presente invención también se denomina brevemente como "polipropilenimina (B)".

10 En una forma de realización de la presente invención la polipropilenimina (B) presenta un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 300 a 4.000 g/mol, preferiblemente de 400 a 2000 g/mol.

En una forma de realización de la presente invención la polipropilenimina (B) modificada tiene un peso molecular medio  $M_w$  en el intervalo de 800 a 25.000 g/mol.

15 La expresión polipropilenimina en el contexto de la presente invención se refiere no solamente a homopolímeros de la propilendiamina, sino también a tales polialquilendiaminas que además de las unidades de  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$  y/o  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-NH}$  presentan otras unidades de alquilendiamina, por ejemplo unidades de  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$ , unidades de  $\text{NH-(CH}_2)_4\text{-NH}$ , unidades de  $\text{NH-(CH}_2)_6\text{-NH}$  o unidades de  $\text{NH-(CH}_2)_8\text{-NH}$ , pero las unidades de  $\text{NHCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$  y/o y las unidades de  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-NH}$  están en mayoría en términos molares. Las polipropileniminas preferidas tienen por ejemplo al menos 60 % molar de unidades de polipropilenimina por molécula, de modo particularmente preferido al menos 70 % molar.

20 En una forma de realización particularmente preferida, la expresión polipropilenimina se refiere a aquellas polialquilendiaminas que presentan solamente un elemento estructural, o no presenta ninguno, que sea diferente de  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$ .

25 La polipropilenimina puede ser lineal, preponderantemente lineal o ramificada, se prefiere de modo predominante lineal y particularmente se prefiere lineal. La estructura de la polipropilenimina puede controlarse mediante el tipo de síntesis. La polipropilenimina en el contexto de la presente invención también puede denominarse como polipropilendiaminas.

Las polipropileniminas en el contexto de la presente invención tienen al menos 6 átomos de N por molécula, por ejemplo como grupos  $\text{NH}_2$ , como grupos amino secundarios o como grupos amino terciarios.

30 Las ramificaciones de las polipropileniminas pueden ser por ejemplo grupos  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , o unidades de  $(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ . Ramificaciones más grandes pueden ser, por ejemplo, unidades de  $-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ . Polipropileniminas altamente ramificadas pueden ser, por ejemplo, polipropilendrímeros o moléculas relacionadas, por ejemplo con un grado de ramificación (DB) en el intervalo de 0,25 a 0,95, preferiblemente de 0,3 a 0,80 y de modo particularmente preferido de al menos 0,5. El grado de ramificación de las polipropileniminas también puede determinarse mediante espectroscopia RMN  $^{13}\text{C}$  o RMN  $^{15}\text{N}$ , de preferencia en  $\text{D}_2\text{O}$  y es tal como se define a continuación:

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

en donde D (dendrítica) corresponde a la fracción de grupos amino terciarios, L (lineal) corresponde a la fracción de grupos amino secundarios y T (terminal) corresponde la fracción de grupos amino primarios.

40 Los grupos metilo en el contexto de la presente invención no son válidos como ramificaciones.

Sin embargo, se prefieren polipropileniminas con pocas ramificaciones o con ninguna, es decir polipropileniminas preponderantemente lineales y principalmente lineales.

45 En algunas formas de realización de la presente invención, puede prepararse una polipropilenimina mediante policondensación catalítica de propanol amina y dado el caso al menos otro aminoalcohol, o mediante poli-condensación catalítica de propandiol con propandiamina y dado el caso al menos otro diol y/o al menos otra diamina. El último tipo de policondensación también se denomina transaminación. Otros aminoalcoholes, dioles y diaminas se seleccionan de aminoalcoholes alifáticos, dioles alifáticos y diaminas alifáticas.

50 Ejemplos de aminopropanoles son 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol y 2-amino-1-propanol y mezclas de los aminopropanoles previamente mencionados, en cuyo caso se prefiere 3-amino-1-propanol. Dado el caso, durante la preparación de polipropileniminas que pueden obtenerse por policondensación de aminoalcoholes, puede

reemplazarse hasta 40% molar de aminopropanol, preferiblemente hasta 30% molar de aminopropanol por uno o varios aminoalcoholes que portan un grupo hidroxilo y un grupo amino primario o secundario por mol.

Ejemplos de otros aminoalcoholes son aminoalcoholes lineales o ramificados, por ejemplo monoetanolamina, dietanolamina, aminobutanol, por ejemplo 4-aminobutan-1-ol, 2-aminobutan-1-ol o 3-aminobutan-1-ol, aminopentanol, por ejemplo 5-aminopentan-1-ol o 1-aminopentan-2-ol, aminodimetilpentanol, por ejemplo 5-amino-2,2-dimetilpentanol, aminohexanol, por ejemplo 2-aminohexan-1-ol o 6-aminohexan-1-ol, aminoheptanol, por ejemplo 2-aminoheptan-1-ol o 7-aminoheptan-1-ol, aminooctanol, por ejemplo 2-aminooctan-1-ol o 8-aminooctan-1-ol, aminononanol, por ejemplo 2-aminononan-1-ol o 9-aminononan-1-ol, aminodecanol, por ejemplo 2-aminodecan-1-ol o 10-aminodecan-1-ol, aminoundecanol, por ejemplo 2-aminoundecan-1-ol o 11-aminoundecan-1-ol, aminododecanol, por ejemplo 2-aminododecan-1-ol o 12-aminododecan-1-ol, aminotridecanol, por ejemplo 2-aminotridecan-1-ol, en cuyo caso se prefieren los  $\omega$ -amino- $\alpha$ -alcoholes en cuestión frente a sus 1,2-isómeros, 2-(2-aminoetoxi)etanol, alquilalcanolaminas, por ejemplo N-n-butiletanolamina, N-n-propiletanolamina, N-iletanolamina y N-metiletanolamina. Se prefiere monoetanolamina.

En una forma de realización de la presente invención se obtiene polipropilenimina mediante policondensación catalítica de 3-aminopropan-1-ol, sin adición de aminoalcohol, el cual es diferente de 3-aminopropan-1-ol.

Ejemplos de propandiaminas y propandioles que pueden tratarse mediante poli-co-condensación en polipropilenimina, se describen a continuación. En este caso, los términos "propilendiamina" y "propandiamina" se usan como sinónimos en el contexto de la presente invención. Ejemplos de propandiaminas son propan-1,2-diamina y propan-1,3-diamina y mezclas de las mencionadas previamente, en cuyo caso se prefiere propan-1,3-diamina. Ejemplos de los propandioles correspondientes son propan-1,3-diol y propan-1,2-diol y Mezclas de los previamente mencionados, en cuyo caso se prefiere propan-1,3-diol. En el caso de la poli-co-condensación se prefiere la poli-co-condensación de propan-1,3-diol con propan-1,3-diamina.

Dado el caso, puede reemplazarse hasta 40 % molar de la suma de propandiamina y propandiol por uno o varios dioles alifáticos o diaminas alifáticas que son respectivamente diferentes de propandiol y propandiamina, principalmente hasta 30 % molar.

Ejemplos de otros dioles alifáticos son dioles lineales o ramificados. Ejemplos especiales son etilenglicol, 2-metil-1,3-propandiol, butandioles, por ejemplo 1,4-butilenglicol o butan-2,3-diol o 1,2-butilenglicol, pentandioles, por ejemplo neopentilglicol o 1,5-pentandiol o 1,2-pentandiol, hexandioles, por ejemplo 1,6-hexandiol o 1,2-hexandiol, heptandioles, por ejemplo 1,7-heptandiol o 1,2-heptandiol, octandioles, por ejemplo 1,8-octandiol o 1,2-octandiol, nonandioles, por ejemplo 1,9-nonandiol o 1,2-nonandiol, decandioles, por ejemplo 1,10-decandiol o 1,2-decanediol, undecandioles, por ejemplo 1,11-undecandiol o 1,2-undecandiol, dodecandioles, por ejemplo 1,12-dodecandiol o 1,2-dodecandiol, tridecandioles, por ejemplo 1,13-tridecandiol o 1,2-tridecandiol, tetradecandioles, por ejemplo 1,14-tetradecandiol o 1,2-tetradecandiol, pentadecandioles, por ejemplo 1,15-pentadecandiol o 1,2-pentadecandiol, hexadecandioles, por ejemplo 1,16-hexadecandiol o 1,2-hexadecandiol, heptadecandioles, por ejemplo 1,17-heptadecandiol o 1,2-heptadecandiol, octadecandioles, por ejemplo 1,18-octadecandiol o 1,2-octadecandiol, en cuyo caso los respectivos  $\alpha,\omega$ -dioles se prefieren frente a sus 1,2-isómeros, 3,4-dimetil-2,5-hexandiol, N,N-dietanolaminas, por ejemplo N-n-butildietanolamina o N-metildietanolamina, y otras dialcoholaminas. Se prefiere etilenglicol.

Ejemplos de otras diaminas alifáticas son diaminas lineales o ramificadas. Ejemplos especiales son etilendiamina, butilendiaminas, por ejemplo 1,4-butilendiamina o 1,2-butilendiamina, diaminopentanos, por ejemplo 1,5-diaminopentano o 1,2-diaminopentano, diaminohexano, por ejemplo 1,6-diaminohexano, 1,5-diamino-2-metilpentano o 1,2-diaminohexano, diaminoheptano, por ejemplo 1,7-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminooctano, por ejemplo 1,8-diaminooctano o 1,2-diaminooctano, diaminononano, por ejemplo 1,9-diaminononano o 1,2-diaminononano, diaminodecano, por ejemplo 1,10-diaminodecano o 1,2-diaminodecano, diaminoundecano, por ejemplo 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecano, por ejemplo 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, en cuyo caso las respectivas  $\alpha,\omega$ -diaminas se prefieren frente a sus 1,2-isómeros, 2,2-dimetilpropan-1,3-diamina, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, y 3-(metilamino)propilamina. Se prefieren 1,2-etilendiamina y 1,4-butandiamina.

En el contexto de la presente invención, como diaminas también deben ser válidos compuestos con dos grupos  $\text{NH}_2$  y un grupo amino terciario, por ejemplo N,N-bis(3-aminopropil)metilamina.

En una forma de realización preferida de la presente invención se prepara polipropilenimina mediante poli-co-condensación catalítica de 1,3-propilenglicol con 1,3-propandiamina, y más precisamente sin uso de dioles y diaminas que sean diferentes de 1,3-propilenglicol y 1,3-propandiamina.

Las policondensaciones o las poli-co-condensaciones previamente descritas pueden realizarse en ausencia o en presencia de hidrógeno, por ejemplo a una presión de hidrógeno en el intervalo de 1 a 10 MPa.

Las policondensaciones o las poli-co-condensaciones previamente descritas pueden realizarse a una temperatura en el intervalo de 20 a 250 °C, preferiblemente de al menos 100 y máximo de 200 °C.

Durante las policondensaciones o poli-co-condensaciones previamente descritas, el agua formada durante la reacción puede retirarse por ejemplo mediante destilación.

Catalizadores adecuados para las policondensaciones y poli-co-condensaciones previamente descritas pueden seleccionarse preferiblemente de catalizadores homogéneos.

- 5 Catalizadores homogéneos adecuados pueden emplearse en forma activa o activarse in situ durante la policondensación o la poli-co-condensación.

Ejemplos de catalizadores para la catálisis homogénea son Ru(p-cumeno)Cl<sub>2</sub>, [Ru(benceno)Cl<sub>2</sub>]<sub>y</sub>, [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>y</sub>, en las cuales y se encuentra respectivamente en el intervalo de 1 a 1000, [Ru(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(COD)(alilo)], RuCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, [Ru(acetilacetato)<sub>3</sub>], [Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], [Ru(Cp)(CO)<sub>2</sub>Cl], [Ru(Cp)(CO)<sub>2</sub>H], [Ru(Cp)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(Cp)(CO)<sub>2</sub>Cl], [Ru(Cp\*)(CO)<sub>2</sub>H], [Ru(Cp\*)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(indenilo)(CO)<sub>2</sub>Cl], [Ru(indenilo)(CO)<sub>2</sub>H], [Ru(indenilo)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, rutenoceno, [Ru(COD)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(Cp\*)(COD)Cl], [Ru(CO)<sub>12</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Cl)<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(Cl)<sub>2</sub>], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(Cl)(H)], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)(H)<sub>2</sub>] y [Ru(Cp)(metilalilo)<sub>2</sub>], [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], [Ru(COD)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(Cp\*)(COD)Cl], [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], [Ru(tetrafenilhidroxi-ciclopentadienilo)(CO)<sub>2</sub>H], Ru(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>, [Ru(PET<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [Ru(P(n-Pr)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [Ru(P(n-Bu)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [Ru(Pn-Octil)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], [IrCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O], KIrCl<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>, [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub>, [Ir(cicloocten)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, [Ir(eteno)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, [Ir(Cp)Cl]<sub>2</sub>, [Ir(Cp\*)Cl]<sub>2</sub>, [Ir(Cp)(CO)<sub>2</sub>], [Ir(Cp\*)(CO)<sub>2</sub>], [Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)(H)], [Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)(Cl)], [Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Cl)] en cuyo caso la síntesis de los catalizadores puede efectuarse mediante reacción de compuestos comercialmente disponibles y de los ligandos correspondientes.

En el contexto de la presente invención las variables tienen aquí el siguiente significado: Cp significa ciclopentadienilo y Cp\* significa pentametilciclopentadienilo. COD significa cicloocta-1,5-dienilo, Et: etilo, Me: metilo, Ph: fenilo, n-pr: n-propilo, n-bu: n-butilo, bipy: 2,2'-bipiridilo.

En una forma de realización de la presente invención las polipropileniminas que se preparan mediante la policondensación o poli-co-condensación antes descritas tienen un índice de OH en el intervalo de 1 a 1.000 mg de KOH/g, preferiblemente de 2 a 500 mg de KOH/g, de modo particularmente preferido de 10 a 300 mg de KOH/g. El índice de OH puede determinarse de acuerdo con DIN 53240.

- 25 En una forma de realización de la presente invención, las polipropileniminas que se preparan mediante la policondensación o poli-co-condensación antes descritas tienen un índice de amina en el intervalo de 1 a 1.000 mg de KOH/g, preferiblemente de 10 a 500 mg de KOH/g, de modo particularmente preferido de 50 a 300 mg de KOH/g. El índice de amina primario puede determinarse de acuerdo con ASTM D2074-07.

30 En una forma de realización de la presente invención las polipropileniminas que se preparan mediante la policondensación o la poli-co-condensación antes descritas tienen un índice de amina secundario en el intervalo de 1 a 1.000 mg de KOH/g, preferiblemente de 10 a 500 mg KOH/g, de modo particularmente preferido de 50 a 300 mg KOH/g. El índice de amina secundario puede determinarse de acuerdo con ASTM D2074-07.

35 En una forma de realización de la presente invención las polipropileniminas que pueden prepararse mediante la policondensación o la poli-co-condensación antes descritas tienen un índice de amina terciario en el intervalo de 1 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 5 a 200 mg KOH/g, de modo particularmente preferido de 10 a 100 mg KOH/g. El índice de amina terciario puede determinarse de acuerdo con ASTM D2074-07.

40 En una forma de realización de la presente invención, la fracción molar de los átomos de nitrógeno de amina terciaria se determinan mediante espectroscopia de RMN <sup>15</sup>N. En los casos en los cuales el índice de amina terciario y los valores inconsistentes por espectroscopia de RMN <sup>15</sup>N deben proporcionarse para los átomos de nitrógeno de amina terciaria, son válidos los valores determinados con ayuda de espectroscopia de RMN <sup>15</sup>N.

En una forma de realización preferida de la presente invención pueden obtenerse polipropileniminas mediante transaminación catalítica de propandiamina y dado el caso al menos con otra diamina. Ejemplos de propandiaminas son 1,2-propandiamina y 1,3-propandiamina. Particularmente se prefieren transaminaciones de 1,3-propandiamina.

- 45 Dado el caso puede reemplazarse hasta 40 % molar de propandiamina por una o varias diaminas alifáticas diferentes de propandiamina, principalmente hasta 30 % molar.

Ejemplos de otras diaminas alifáticas son diaminas lineales o ramificadas. Ejemplos especiales son etilendiamina, butilendiaminas, por ejemplo 1,4-butilendiamina o 1,2-butilendiamina, diaminopentanos, por ejemplo 1,5-diaminopentano o 1,2-diaminopentano, diaminohexano, por ejemplo 1,6-diaminohexano, 1,5-diamino-2-metilpentano o 1,2-diaminohexano, diaminoheptanos, por ejemplo 1,7-diaminoheptano o 1,2-diaminoheptano, diaminooctanos, por ejemplo 1,8-diaminooctano o 1,2-diaminooctano, diaminononanos, por ejemplo 1,9-diaminononano o 1,2-diaminononano, diaminododecanos, por ejemplo 1,10-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, diaminoundecanos, por ejemplo 1,11-diaminoundecano o 1,2-diaminoundecano, diaminododecanos, por ejemplo 1,12-diaminododecano o 1,2-diaminododecano, en cuyos casos se prefieren las respectivas α,ω-diaminas frente a sus 1,2-isómeros, 2,2-dimetilpropan-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina y 3-(metilamino)propilamina. Se prefieren 1,2-etilendiamina y 1,4-butandiamina.

En el contexto de la presente invención como diaminas también deben ser válidos compuestos con dos grupos  $\text{NH}_2$  y un grupo amino terciario, por ejemplo N,N-bis(3-aminopropil)metilamina.

5 En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención se obtiene polipropilenimina mediante transaminación catalítica de 1,3-propandiamina, sin adición de una diamina diferente de 1,3-propandiamina.

10 Los catalizadores que son adecuados para la transaminación de propandiamina y dado el caso de al menos otra diamina son preferiblemente catalizadores heterogéneos que contienen al menos un metal de transición que se selecciona entre Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt, preferiblemente entre Co, Ni, Ru, Cu y Pd, y de modo particularmente preferido entre Co, Ni y Cu. Los metales mencionados previamente en el contexto de la presente invención también pueden denominarse "metales catalíticamente activos".

En una forma de realización de la presente invención, un metal activo catalíticamente puede fortalecerse con uno o varios promotores que son diferentes del metal catalíticamente activo, por ejemplo con Cr, Co, Mn, Mo, Ti, Sn, metal alcalino, metal alcalinotérreo o fósforo.

15 Preferiblemente se emplea un catalizador de tipo Raney que puede obtenerse activando una aleación de un metal catalíticamente activo con otro metal, de preferencia aluminio. Se prefieren níquel Raney y cobalto Raney.

En una forma de realización de la presente invención puede emplearse un catalizador de Pd soportado o un catalizador de Pd soportado. Ejemplos de materiales de soporte adecuados son carbón, por ejemplo carbón activado, también  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ .

20 Particularmente se prefieren catalizadores que pueden obtenerse mediante reducción de un precursor del catalizador.

Los precursores del catalizador contienen una composición activa de precursores de uno o varios componentes catalíticamente activos, opcionalmente de uno o varios promotores y opcionalmente un material de soporte.

25 Los componentes catalíticamente activos son compuestos que contienen oxígeno de los metales catalíticamente activos mencionados antes, por ejemplo sus óxidos de metálicos o hidróxidos, tales como CoO, NiO, CuO y/o sus óxidos mixtos.

La transaminación de propandiamina y dado el caso de otra diamina puede realizarse en ausencia o en presencia de hidrógeno, por ejemplo a una presión de hidrógeno en el intervalo de 1 a 400 bares, preferiblemente hasta 200 bares y de modo particularmente preferido hasta 100 bares.

30 La transaminación de propandiamina y dado el caso de otra diamina puede realizarse a una temperatura en el intervalo de 50 a 200 °C, preferiblemente de 90 a 180 °C y de modo particularmente preferido de 120 a 160 °C.

La transaminación de propandiamina y dado el caso de otra diamina puede realizarse a una presión en el intervalo de 1 a 400 bares, preferiblemente hasta 200 bares y de modo particularmente preferido hasta 100 bares.

Mediante las transaminaciones previamente descritas de propandiamina se obtiene polipropilenimina lineal.

35 Se obtiene una polipropilenimina que no presenta grupos hidroxilo. Por lo tanto, el índice de OH es cero de acuerdo con DIN 53240. Esta declaración se refiere naturalmente a la polipropilenimina antes de la alcoxilación.

En una forma de realización de la presente invención las polipropileniminas que se preparan mediante la transaminación antes descrita tienen un índice de amina primaria en el intervalo de 10 a 1.000 mg de KOH/g, preferiblemente de 80 a 800 mg de KOH/g, de modo particularmente preferido de 100 a 500 mg de KOH/g. El índice de amina primaria puede determinarse de acuerdo con ASTM D2074-07.

40 En una forma de realización de la presente invención, las polipropileniminas que se preparan mediante la transaminación antes descrita tienen un índice de amina secundario en el intervalo de 100 a 2.000 mg de KOH/g, preferiblemente de 200 a 1.500 mg de KOH/g, de modo particularmente preferido de 300 a 1.000 mg de KOH/g. El índice de amina secundario puede determinarse de acuerdo con ASTM D2074-07.

45 En una forma de realización de la presente invención las polipropileniminas que se preparan mediante la transaminación antes descrita tienen de cero a 2 % molar de átomos de nitrógeno de amina terciaria respecto de todos los átomos de N en la molécula en cuestión. La fracción molar de los átomos de nitrógeno de amina terciarios se determina preferiblemente mediante espectroscopia de RMN- $^{15}\text{N}$ .

50 En una forma de realización preferida de la presente invención, el peso molecular medio  $M_n$  de polipropilenimina (B) se encuentra en el intervalo de 300 a 4.000 g/mol, de modo particularmente preferido en el intervalo de 400 a 2.000 g/mol. El peso molecular medio  $M_n$  puede obtenerse, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) o mediante análisis de grupos terminales, por ejemplo mediante espectroscopia de RMN.

En una forma de realización preferida de la presente invención, la anchura de la distribución de pesos moleculares  $M_w/M_n$  de polipropilenimina (B) se encuentra en el intervalo de 1,2 a 20, preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 7,5.

5 En una forma de realización de la presente invención, la densidad de carga catiónica de la polipropilenimina alcoxiladas se encuentra en el intervalo de 4 a 22 meq/g de masa seca, preferiblemente en el intervalo de 6 a 18 meq/g de masa seca, determinada a un valor de pH en el intervalo de 3 a 4 mediante titulación.

10 La polipropilenimina (B) se emplea en una forma de realización de la presente invención en forma modificada covalente y más precisamente de modo que preferiblemente 90 a 100 % molar de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios de la polipropilenimina (B) este en alcoxilados. Para alcoxilar pueden usarse epóxidos, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de estireno o epíclorhidrina. Los reactivos de alcoxilación preferidos son óxido de butileno, óxido de etileno y óxido de propileno así como combinaciones de óxido de etileno y óxido de propileno. Si se emplean combinaciones de óxido de etileno y óxido de propileno, entonces los diferentes óxidos de alquileo pueden incorporarse a modo de bloques o de modo aleatorio.

15 En una forma de realización de la presente invención la polipropilenimina (B) modificada se selecciona entre polipropileniminas que estén alcoxiladas con óxido de etileno u óxido de propileno. De manera muy particular se emplea polipropilenimina (B) modificada, alcoxiladas con óxido de etileno como único óxido de alquileo.

En una forma de realización de la presente invención, la proporción molar de átomos de nitrógeno a los grupos de óxido de alquileo en la polipropilenimina (B) modificada se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1:00, preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:15.

20 La alcoxilación de polipropilenimina (B) puede realizarse, por ejemplo, tal como sigue. La alcoxilación se realiza preferiblemente como alcoxilación catalítica. Como catalizadores son adecuados, por ejemplo, los ácidos de Lewis, por ejemplo  $AlCl_3$  o  $BF_3$  eterato,  $BF_3$ ,  $BF_3 \cdot H_3PO_4$ ,  $SbCl_5 \cdot 2 H_2O$  e hidrotalcita. Catalizadores preferidos son bases fuertes, por ejemplo hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, alcoholatos de potasio o de sodio tales como, por ejemplo, metilato de potasio ( $KOCH_3$ ), metilato de sodio ( $NaOCH_3$ ), etanolato de potasio, etanolato de sodio y tert.-butanolato de potasio. Otras bases fuertes adecuadas son hidruro de sodio, hidruro de calcio y carbonatos de metal alcalino tales como, por ejemplo, carbonato de sodio y carbonato de potasio. Catalizadores particularmente preferidos son hidróxidos de metal alcalino y alcoholatos de metal alcalino; muy particularmente se prefieren hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Por lo regular puede emplearse 0,05 a 10 % en peso de catalizador, preferiblemente 0,5 a 2 % en peso, respecto de la suma de polipropilenimina y óxido de alquileo.

30 En una forma de realización de la presente invención, la alcoxilación se realiza a una temperatura en el intervalo de 90 a 240 °C, preferiblemente en el intervalo de 120 a 180 °C, y más precisamente en un recipiente cerrado, por ejemplo en una autoclave.

En una forma de realización de la presente invención, la alcoxilación se realiza a una presión en el intervalo de 1 a 10 bares, preferiblemente hasta 8 bares.

35 En una forma de realización de la presente invención, se juntan óxido(s) de alquileo y polipropilenimina y dado el caso el catalizador a presión de vapor del óxido de alquileo en cuestión o de la mezcla de los óxidos de alquileo en cuestión a la temperatura seleccionada para la reacción.

40 El o los óxido(s) de alquileo pueden introducirse en forma pura o, como alternativa, en forma diluida con un gas inerte, por ejemplo en mezclas de 30 a 60 % en volumen. Ejemplos de gases inertes adecuados son gases nobles y principalmente nitrógeno. Puede seleccionarse una dilución a manera de ejemplo como medida de seguridad contra una poliadición de óxidos de alquileo de tipo explosivo.

45 En forma de realización en las cuales se desea introducir más de solamente un óxido de alquileo a las cadenas laterales de poliéter de la polipropilenimina (B) modificada, las diversas unidades de óxido de alquileo pueden distribuirse aleatoriamente o a modo de bloques. Si se introducen varios óxidos de alquileo simultáneamente a la reacción, entonces al incorporar las unidades de óxido de alquileo pueden resultar desviaciones del estricto principio del azar porque los óxidos de alquileo diferentes presenten una reactividad diferente. Alimentando de manera programada los óxidos de alquileo es posible lograr una incorporación predeterminada de las unidades de óxido de alquileo. Si se alimentan sucesivamente los óxidos de alquileo por lo regular se obtiene una distribución a modo de bloques de las unidades de óxido de alquileo.

50 La alcoxilación puede realizarse preferiblemente en dos o más etapas parciales, en cuyo caso la primera etapa consiste en alcoxilar parcialmente primero la polipropilenimina. Por estos deben entenderse que la polipropilenimina se hace reaccionar con un índice molar de óxido de alquileo que corresponde a la cantidad de grupos amino, primarios y secundarios, en la polipropilenimina en cuestión. La alcoxilación parcial se realiza preferiblemente en solución acuosa y sin catalizador.

55 En una forma de realización de la presente invención, la alcoxilación parcial puede realizarse a una temperatura de reacción en el intervalo de 70 a 200 °C, preferiblemente en el intervalo de 80 a 160 °C.

En una forma de realización de la presente invención, la alcoxilación parcial puede realizarse a una presión de hasta 10 bares, preferiblemente de hasta 8 bares. Como límite inferior pueden nombrarse la presión normal.

5 En la segunda etapa parcial, y dado el caso en otras etapas parciales, se alcoxila luego con más óxido de alquileo. Esta alcoxilación adicional se realiza en presencia de catalizador. Catalizadores adecuados son aquellos especificados antes.

10 La segunda etapa parcial, y dado el caso las otras etapas parciales, pueden realizarse respectivamente en sustancia, forma de realización (i), o en un disolvente orgánico, forma de realización (ii). Para realizar la forma de realización (i) puede retirarse el agua de la etapa parcial, preferiblemente antes de adicionar un catalizador sensible al agua. El agua puede destilarse por ejemplo calentando a una temperatura en el intervalo de 80 a 150 °C a presión reducida en el intervalo de 0,01 a 0,5 bares. Si el catalizador no es sensible al agua, por ejemplo un hidróxido de metal alcalino, entonces primero puede adicionarse el catalizador y después retirar el agua.

En una forma de realización de la presente invención la alcoxilación adicional puede realizarse a una temperatura de reacción en el intervalo de 70 a 200 °C, preferiblemente en el intervalo de 100 a 180 °C.

15 En una forma de realización de la presente invención, un alcoxilación adicional puede realizarse a una presión de hasta 10 bares, preferiblemente hasta 8 bares. Como límite inferior puede mencionarse la presión normal.

En una forma de realización de la presente invención la alcoxilación adicional se realiza por un lapso de 30 minutos hasta 12 horas.

20 Ejemplos de disolventes adecuados para realizar la forma de realización (ii) son disolventes orgánicos apolares y polares, apróticos. Ejemplos de disolventes orgánicos apolares apróticos particularmente adecuados son hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos tales como, por ejemplo, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, tolueno y los diferentes isómeros de xileno. Ejemplos de disolventes apróticos polares particularmente adecuados son éteres, principalmente éteres cíclicos como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano, además N,N-dialquilamidas tales como dimetilformamida y dimetilacetamida y N-alquilolactamas como N-metilpirrolidona y N-etilpirrolidona. También es posible usar mezclas de dos o más de los disolventes antes mencionados. Disolventes particularmente preferidos son xileno, principalmente como mezclas de isómeros, y tolueno.

30 Para la forma de realización (ii) también es ventajoso retirar el agua eventualmente resultante de la etapa parcial de la alcoxilación parcial, y más precisamente de preferencia aún antes de la adición de catalizador, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 120 a 180 °C y a presión reducida, por ejemplo de 0,01 a 0,5 bares, o mediante destilación de arrastre con nitrógeno. Después de adicionar el disolvente se efectúa luego la alcoxilación adicional tal como en la segunda y, dado el caso, en las etapas parciales de la forma de realización (ii). Antes de otro tratamiento se retira(n) el o los disolventes orgánicos.

35 La polipropilenimina (B) que puede estar alcoxiladas puede tener como contraiones aniones de alto peso molecular o de bajo peso molecular, orgánicos o preferiblemente inorgánicos. Los aniones de alto peso molecular en el contexto de la presente invención tienen un peso molecular medio de 200 g/mol o más, por ejemplo hasta 2500 g/mol, aniones de bajo peso molecular tienen un peso molecular de menos de 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 hidrocbonato.

40 En una forma de realización de la presente invención, la polipropilenimina (B) modificada tiene una densidad de carga catiónica de al menos 5 meq/g hasta preferiblemente máximo 25 meq/g (miliequivalentes/g), preferiblemente hasta 22 meq/g, en cuyo caso la indicación en g se refiere a la polipropilenimina (B) modificada sin consideración de los contraiones. La densidad de carga catiónica puede determinarse, por ejemplo, mediante titulación, por ejemplo con solución de sulfato de polivinilo.

45 En una forma de realización de la presente invención, la polipropilenimina (B) modificada tiene una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  en el intervalo de 1,1 a 10, preferiblemente de 1,5 a 5.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de la invención contienen en total en un intervalo de 1 a 50 % en peso de aminocarboxilato (A), preferiblemente de 10 a 25 % en peso, en total en un intervalo de 0,001 a 5 % en peso de polipropilenimina (B), que puede estar alcoxiladas, preferiblemente de 0,02 a 0,5 % en peso, respectivamente con base en el contenido de sólidos de la formulación en cuestión.

50 En una variante de la presente invención, la formulación de la invención contiene el compuesto (A) y la polipropilenimina (B), que puede estar alcoxiladas, en una proporción de peso en el intervalo de 1000 a 1 hasta 25 a 1.

55 En una forma de realización preferida de la presente invención, la formulación de la invención está libre de fosfatos y polifosfatos, en cuyo caso se incluyen los hidrofosfatos, por ejemplo libre de fosfato trisódico, tripolifosfato pentasódico y metafosfato hexasódico. En conexión con fosfatos y polifosfatos en el contexto de la presente

invención, por "libre de" debe entenderse que el contenido de fosfato tripolifosfato en suma se encuentra en el intervalo de 10 ppm a 0,2 % en peso, determinado mediante gravimetría.

5 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de la invención contienen al menos una sal de zinc. Las sales de zinc pueden elegirse de sales hidrosolubles e hidrosolubles. Tales sales de zinc en el contexto de la presente invención deben designarse como hidrosolubles que presentan en agua destilada a 25 °C una solubilidad de 0,1 g/l o menos. Las sales de zinc que presentan una hidrosolubilidad superior en el contexto de la presente invención se designan por consiguiente como sales de zinc hidrosolubles.

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

En otra forma de realización de la presente invención la sal de zinc se elige de  $ZnO$ ,  $ZnO \cdot aq$ ,  $Zn(OH)_2$  y  $ZnCO_3$ . Se prefiere  $ZnO \cdot aq$ .

En una forma de realización de la presente invención la sal de zinc se elige de óxido de zinc con un diámetro medio (promedio en peso) de partícula en el intervalo de 10 nm a 100  $\mu m$ .

15 El catión en la sal de zinc puede estar en forma de un complejo, por ejemplo un complejo con ligandos de amoníaco o ligandos de agua y principalmente puede estar presente en forma hidratada. Para simplificar la notación, en el contexto de la presente invención por lo regular se omiten los ligandos si son ligandos de agua.

20 Dependiendo de cómo se ajusta el valor de pH de la mezcla de invención, la sal de zinc puede transformarse. Por ejemplo, es posible que para preparar la formulación de la invención se emplee acetato de zinc o  $ZnCl_2$ , pero a un valor de pH de 8 o 9 en medio acuoso, éstos se transforman en  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$  o  $ZnO \cdot aq$ , que pueden estar presentes en forma no compleja o en forma compleja.

25 La sal de zinc se presenta en tales formulaciones de la invención, que son sólidas a temperatura ambiente, preferiblemente en forma de partículas que tienen por ejemplo un diámetro medio (promedio en número) en el intervalo de 10 nm a 100  $\mu m$ , preferiblemente de 100 nm a 5  $\mu m$ , determinado, por ejemplo, mediante dispersión de rayos X.

La sal de zinc se presenta en forma disuelta o en forma sólida o en forma coloidal en tales formulaciones de la invención que son líquidas a temperatura ambiente.

30 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones según la invención contienen en total en el intervalo de 0,05 a 0,4 % en peso de sal de zinc, respectivamente basado en el contenido de sólidos de la formulación en cuestión.

Aquí la fracción de sal de zinc se indica como zinc o iones de zinc. A partir de esto es posible calcular la fracción del contraion.

35 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de la invención se encuentran libres de metales pesados, aparte de los compuestos de zinc. En el contexto de la presente invención por esto debe entenderse que las formulaciones de la invención se encuentran libres de tales compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueamiento, principalmente de compuestos de hierro y del bismuto. Por "libres de" en conexión con compuestos de metales pesados en el contexto de la presente invención debe entenderse que el contenido de compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueamiento se encuentra en suma en el intervalo de 0 a 100 ppm, determinado de acuerdo con el procedimiento de leach (lixiviación) y respecto del contenido de sólidos. De preferencia, la formulación de la invención presenta aparte de zinc un contenido de metales pesados por debajo de 0,05 ppm, respecto del contenido de sólidos de la formulación en cuestión. Es decir que la fracción de zinc no está incluida.

40 Como "metales pesados" en el contexto de la presente invención son considerados todos los metales con una densidad específica de al menos 6 g/cm<sup>3</sup> con la excepción de zinc. Principalmente se consideran metales pesados los metales nobles así como bismuto, hierro, cobre, plomo, estaño, níquel, cadmio y cromo.

La formulación de la invención preferiblemente no contiene fracciones detectables de compuestos de bismuto, es decir por ejemplo menos de 1 ppm.

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

50 En otra forma de realización de la presente invención, las formulaciones de la invención no contienen otros componentes que sean ventajosos, por ejemplo, para usar en el lavado de vajillas y/o utensilios de cocina, pero pueden formularse fácilmente con otros componentes y por lo tanto son adecuadas como material de partida.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de la invención contienen citrato de sodio (C). Aquí, el término citrato de sodio comprende la sal monosódica y preferiblemente la sal disódica. El citrato de sodio puede emplearse como sal anhidra o como hidrato, por ejemplo como dihidrato.

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

- 5 (D) al menos un compuesto seleccionado de percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino, el cual se también llama "blanqueador (D)" en el contexto de la presente invención.

Blanqueadores (D) conocidos se seleccionan de perborato de sodio, anhidro o por ejemplo monohidrato o tetrahidrato o el llamado dihidrato, percarbonato de sodio, anhidro o por ejemplo monohidrato, y persulfato de sodio; el término "persulfato" abarca respectivamente la sal del perácido H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> así como el peroxodisulfato.

- 10 Las sales de metal alcalino son aquí respectivamente el hidrocbonato de metal alcalino, el hidroperborato de metal alcalino y el hidropersulfato de metal alcalino. Sin embargo, se prefieren respectivamente las sales de di-metal alcalino.

- 15 En una forma de realización de la presente invención, la formulación según la invención contiene de cero a 50% en peso de citrato de sodio (C), preferiblemente 1 a 30 % en peso, de modo particularmente preferido al menos 5 % en peso de citrato de sodio (C), determinado como citrato de sodio anhidro, en total de cero a 15 % en peso de blanqueador (D), preferiblemente de al menos 0,5 % en peso de blanqueador (D), seleccionado de percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino. Basado respectivamente en el contenido de sólidos de la formulación en cuestión.

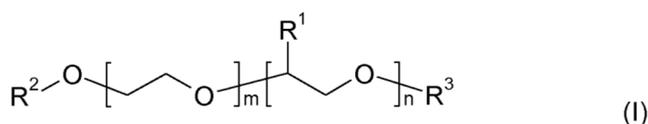
- 20 En una forma de realización de la presente invención, la formulación según la invención es sólida a temperatura ambiente, por ejemplo un polvo o una pastilla. En otra forma de realización de la presente invención, la formulación según la invención es líquida a temperatura ambiente. En una forma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

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de la invención contiene 0,1 a 10 % en peso de agua, respecto de la suma de todas las sustancias sólidas de la formulación en cuestión.

- 25 En una forma de realización de la presente invención, la formulación según la invención puede tener otros ingredientes (E), por ejemplo uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios builders (materiales que aumentan el efecto detergente), principalmente builders libres de fósforo, uno o varios cobuilder, uno o varios portadores de álcali, uno o varios catalizadores de blanqueo, uno o varios activadores de blanqueo, uno o varios estabilizadores de blanqueador, uno o varios antiespumantes, uno o varios inhibidores de corrosión, uno o varios materiales de estructura, reguladores de pH, colorantes, una o varias sustancias de fragancia, uno o varios disolventes orgánicos, uno o varios adyuvantes de formación de pastillas, uno o varios agentes de desintegración, uno o varios espesantes, o uno o varios promotores de solubilidad.

- 35 Ejemplos de tensioactivos son principalmente tensioactivos no iónicos, así como mezclas de tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos con tensioactivos no iónicos. Tensioactivos no iónicos preferidos son alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados, copolímeros di- y multibloques de óxido de etileno y óxido de propileno y productos de conversión de sorbitán con óxido de etileno u óxido de propileno, alquilglicósidos y los llamados aminóxidos.

Ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados de alcoholes grasos alcoxilados son, por ejemplo, compuestos de la fórmula general (I)



- 40 en la cual las variables se definen tal como sigue:

R<sup>1</sup> es igual o diferente y se selecciona de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal, de preferencia respectivamente igual de etilo y de modo particularmente preferible metilo,

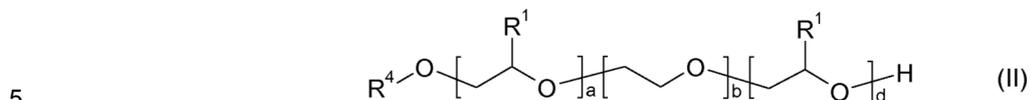
R<sup>2</sup> se selecciona de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, por ejemplo n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, n-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> o n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>,

- 45 R<sup>3</sup> se selecciona de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, 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,

m y n se encuentran en el intervalo de cero a 300, en cuyo caso la suma de n y m es de al menos uno. m se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 y n en el intervalo de 0 a 30.

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

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



en la cual las variables se definen tal como sigue:

R<sup>1</sup> es igual o diferente y se selecciona de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal, de preferencia respectivamente igual y etilo y de modo particularmente preferible metilo,

R<sup>4</sup> se selecciona de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, principalmente n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, n-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>.

10 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.

Aquí, los compuestos de la fórmula general (II) son copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios, preferiblemente son copolímeros en bloque.

15 Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de copolímeros di- y multibloque, compuestos de óxido de etileno y óxido de propileno. Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de ésteres de sorbitán etoxilados o propoxilados. Asimismo son adecuados aminóxidos o alquilglicósidos. Una visión de conjunto de otros tensioactivos no iónicos adecuados se encuentra en la publicación EP-a 0 851 023 y en la publicación DE-a 198 19 187.

20 También pueden estar contenidas mezclas de varios tensioactivos no iónicos diferentes.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos son sulfatos de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, sulfonatos de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> y étersulfatos de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> con uno a 6 unidades de óxido de etileno por molécula.

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

25 Formulaciones según la invención pueden contener una o varias enzimas. Ejemplos de enzimas son lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterases, pectinasas, lactasas y peroxidases.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener, por ejemplo, hasta 5 % en peso de enzima, se prefieren de 0,1 a 3 % en peso, cada caso respecto del contenido total de sólidos de la formulación de acuerdo con la invención.

30 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener además de citrato de sodio (C) principalmente builders libres de fosfato. Ejemplos de builders adecuados son silicatos, principalmente disilicato de sodio y metasilicato de sodio, zeolitas, filosilicatos, principalmente aquellos de la fórmula α-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, β-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y δ-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, además sulfonatos de ácido graso, ácido α-hidroxi propiónico, malonatos de metal alcalino, sulfonatos de ácido graso, disuccinatos de alquilo y de alqueno, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, almidones oxidados y builders poliméricos, por ejemplo policarboxilatos y ácido poliaspártico.

35 En una forma de realización de la presente invención se seleccionan builders de policarboxilatos, por ejemplo sales de metal alcalino de homo- o copolímeros de ácido (met)acrílico.

40 Como monómeros son adecuados ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero dedicado es principalmente ácido poliacrílico que presenta preferiblemente un peso molecular M<sub>w</sub> promedio en el intervalo de 2000 a 40.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 10.000 g/mol, principalmente de 3.000 a 8.000 g/mol. También son adecuados policarboxilatos copoliméricos, principalmente aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

45 También pueden usarse copolímeros de al menos un monómero del grupo que se compone de ácidos mono (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)- o di(C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)carboxílicos monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, tales como ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico con al menos un monómero modificado de modo hidrofílico o hidrófugo tal como se encuentran listados más adelante.

Monómeros hidrófugos 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-dodecen, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno,  $\alpha$ -olefina de  $C_{22}$ , una mezcla de  $\alpha$ -olefinas de  $C_{20}$ - $C_{24}$  y poliisobuteno con 12 a 100 átomos de C en promedio por molécula.

- 5 Monómeros hidrofílicos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, así como monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos de óxido de alquileo. Por ejemplo pueden mencionarse: 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). Polialquilenglicoles pueden contener en este caso 3 a 50, principalmente 5 a 40 y ante todo 10 a 30 unidades de óxido de alquileo por molécula.

- 15 Monómeros particularmente preferidos que contienen grupos de ácido sulfónico son en este caso ácido 1-acrilamido-1-propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 3-met-acrilamido-2-hidroxi-propansulfónico, ácido alilosulfónico, ácido metalilosulfónico, ácido alilooxibencenosulfónico, ácido metalilooxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propansulfónico, ácido 2-metil-2-propen-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 amonio.

Monómeros particularmente preferidos que contienen grupos fosfonato son ácido vinilofosfónico y sus sales.

- 20 Además, también pueden emplearse polímeros anfóteros en calidad de builder. Las formulaciones según la invención pueden contener builders, por ejemplo en el intervalo de en total 10 a 50 % en peso, preferiblemente hasta 20 % en peso.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de la invención pueden contener uno o varios cobuilders.

- 25 Ejemplos de cobuilders son fosfonatos, por ejemplo fosfonatos de hidroxialcano fosfonatos de aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP) es de importancia particular en calidad de cobuilder. De preferencia se emplea como sal de sodio, en cuyo caso la sal disódica reacciona de modo neutral y la sal tetrasódica reacciona de modo alcalino (valor de pH 9). Como fosfonatos de aminoalcano se toman en consideración preferiblemente el fosfonato de etilendiamintetrametileno (EDTMP), fosfonato de dietilentriaminpentametileno (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se emplean preferiblemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de forma neutral, por ejemplo como sal hexasódica del EDTMP o como sal hepta- y octa-sódica del DTPMP.

- 35 Las formulaciones de la invención pueden contener uno o varios portadores de álcali. Los portadores de álcali proporcionan por ejemplo el valor de pH de al menos 9 si se desea un valor de pH alcalino. Son adecuados, por ejemplo, carbonatos de metal alcalino, hidrocbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino y metasilicatos de metal alcalino. El metal alcalino preferido es respectivamente potasio, particularmente se prefiere sodio.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener además de blanqueador (D) uno o varios blanqueadores que contienen cloro.

- 40 Blanqueadores que contienen cloro que son adecuados son, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina, 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 blanqueador que contiene cloro, por ejemplo, en el intervalo de 3 a 10 % en peso.

- 45 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios catalizadores de blanqueamiento. Los catalizadores de blanqueamiento pueden seleccionarse de sales de metal de transición que refuerzan el blanqueamiento o de complejos de metal de transición tales como, por ejemplo, complejos de sales o complejos de carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno. También pueden usarse complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípode que contienen nitrógeno, así como complejos de amina de cobalto, hierro, cobre y rutenio en calidad de catalizadores de blanqueamiento.

- 50 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios activadores de blanqueamiento, por ejemplo sales de N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de trimetilamonioacetonitrilo, N-acilimidias como por ejemplo N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o nitrilquats (sales de trimetilamonioacetonitrilo).

Otros ejemplos de activadores adecuados de blanqueamiento son tetraacetiletildiamina (TAED) y tetraacetilhexilendiamina.

5 Las formulaciones de la invención pueden contener uno o varios inhibidores de corrosión. En el presente caso, por estos se entienden aquellos compuestos que inhiben la corrosión del metal. Ejemplos de inhibidores adecuados de corrosión son triazoles, principalmente benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, también derivados de fenol tales como, por ejemplo, hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina o pirogalol.

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

10 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener una o varias sustancias de estructura, por ejemplo sulfato de sodio.

Las formulaciones según la invención pueden contener uno o varios antiespumantes seleccionados a manera de ejemplo entre aceites de silicona y aceites de parafina.

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

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

20 Otro objeto de la presente invención es el uso de formulaciones según la invención para limpiar en máquina de vajillas y utensilios de cocina. Como utensilios de cocina pueden mencionarse en el contexto de la presente invención, por ejemplo, ollas, sartenes, cacerolas, también objetos metálicos tales como espumaderas, espátulas y prensas para ajo.

25 Se prefiere el uso de formulaciones según la invención para limpiar en máquina objetos que presentan al menos una superficie de vidrio, el cual puede estar decorado o no decorado. Aquí, por una superficie de vidrio en el contexto de la presente invención se entiende que el objeto en cuestión presenta al menos una pieza de vidrio que entra en contacto con el aire ambiental puede ensuciarse al usarse el objeto. De esta manera, los objetos en cuestión pueden ser tales como vasos o fuentes de vidrio que son esencialmente hechos de vidrio. Pero, también puede tratarse, por ejemplo, de tapas que tienen componentes individuales hechos de un material diferente, por ejemplo tapas de ollas con un borde y asa de metal.

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

30 En el término "vidrio" se incluyen todo tipo de vidrios, por ejemplo vidrio de plomo y principalmente vidrio de silicato sodio-cálcico, vidrio de cristal y vidrios de boro silicato.

La limpieza en máquina es preferiblemente un lavado con una máquina lavavajillas (en inglés: "automatic dishwashing").

35 En una forma de realización de la presente invención se emplea al menos una formulación de la invención para la limpieza en máquina de vasos, jarrones de vidrio y recipientes de vidrio para cocinar.

En una forma de realización de la presente invención, para limpiar se emplea agua con una dureza en el intervalo de 1 a 30 °dH, preferiblemente de 2 a 25 °dH, en cuyo caso por dureza alemana debe entenderse principalmente la dureza por calcio.

40 Para enjuagar posteriormente puede emplearse agua con una dureza en el intervalo de 1 a 30 °dH, preferiblemente de 2 a 25 °dH.

45 Si se emplean formulaciones de acuerdo con la invención para limpiar en máquina, entonces también se observa solamente una muy baja tendencia a la corrosión de vidrio durante la limpieza en máquina repetida de objetos que presentan al menos una superficie de vidrio, y más precisamente sólo si los objetos que tienen al menos una superficie de vidrio se lavan conjuntamente con vajilla o cubiertos muy sucios. Además, es ostensiblemente menos dañino emplear una formulación de acuerdo con la invención para limpiar vidrio conjuntamente con objetos de metal, por ejemplo junto con ollas, sartenes o prensas de ajo.

Además puede observarse que las formulaciones de la invención presentan una muy buena acción blanqueadoras al usarse para fregar vajilla y utensilios de cocina y superficies de vidrio.

50 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de formulaciones de acuerdo con la invención, llamado también brevemente procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. Para realizar el procedimiento de preparación según la invención puede procederse de tal manera que

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

(B) al menos una polipropilenimina, que puede estar alcoxiladas, y dado el caso

(C) citrato de sodio o

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

otros componentes (E) se mezclan en una o en varias etapas unos con otros en presencia de agua y a continuación se retira completa o parcialmente el agua.

El compuesto (A), la polipropilenimina (B) modificada y el blanqueador (D) han sido definidos previamente.

10 En una forma de realización de la presente invención, antes de retirar el agua al menos parcialmente es posible mezclar con uno o varios otros ingredientes (E) para la formulación de la invención, por ejemplo con uno o varios tensoactivos, una o varias enzimas, uno o varios builders, uno o varios cobuilders, principalmente builders libres de fósforo, uno o varios soportes de álcali, uno o varios blanqueadores, uno o varios catalizadores de blanqueamiento, uno o varios activadores de blanqueamiento, uno o varios estabilizadores de blanqueamiento, uno o varios antiespumantes, uno o varios inhibidores de corrosión, una o varias sustancias de estructura, con un regulador de pH o un colorante.

En una forma de realización se procede de tal manera que el agua se retira total o parcialmente de la formulación de la invención, por ejemplo hasta una humedad residual en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso evaporando, principalmente mediante secado por aspersión, granulación por aspersión o compactación.

20 En una forma de realización de la presente invención, el agua se retira, total o parcialmente, a una presión en el intervalo de 0,3 a 2 bares.

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

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

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

30 Otro objeto de la presente invención son polipropileniminas (B) modificadas, preparadas mediante alcoxilación de polipropilenimina, la cual puede prepararse mediante transaminación de propandiamina y dado el caso hasta 40 % molar de al menos otra diamina alifática. La preparación y las propiedades de polipropileniminas (B) modificadas de acuerdo con la invención han sido descritas previamente.

La invención se ilustra por medio de ejemplos de trabajo.

35 General: se presta cuidado a que después de la primera limpieza de los artículos de prueba en la máquina lavavajillas doméstica hasta el pesaje y la inspección visual de los vasos los especímenes se tocan solamente con guantes de algodón limpio para que no se hayan falsificado el peso y la impresión visual de los especímenes.

Las indicaciones en % son % en peso, sino se indica algo diferente de manera expresa. Las indicaciones en ° dH se refieren siempre a la dureza permanente.

I. Preparación de polipropileniminas alcoxiladas

40 1.1 Preparación de polipropileniminas

I.1.1 Preparación de polipropilenimina lineal L-PPI.1

45 En un recipiente de acero de 300 ml que estaba unido con un reactor tubular que tenía un diámetro interno de 27 mm, se pusieron 200 ml de 1,3-propandiamina ("1,3-PDA"). Del recipiente de acero se bombeó la 1,3-PDA conjuntamente con 50 l (en condiciones normales) de hidrógeno sobre un catalizador de lecho sólido hecho de Ni/Co, el cual estaba soportado sobre ZrO<sub>2</sub> y se encontraba en el reactor tubular. La temperatura de reacción fue de 160 °C. En la cabeza del reactor tubular se separó el gas de la fase líquida y la parte líquida se condujo de vuelta al recipiente de acero. Desde allí se bombeó nuevamente sobre el catalizador. La reacción se realizó durante 2 horas. Se obtuvo L-PPI.1, cuyas propiedades se exponen en la tabla 1.

I.1.2 Preparación de la polipropilenimina lineal L-PPI.2

5 En un recipiente de acero de 300 ml que estaba unido con un reactor tubular que tenía un diámetro interno de 27 mm, se pusieron 200 ml de 1,3-propandiamina ("1,3-PDA"). Del recipiente de acero se bombeó la 1,3-PDA conjuntamente con 50 l (en condiciones normales) de hidrógeno sobre un catalizador de lecho sólido hecho de Ni/Co, el cual estaba soportado sobre  $ZrO_2$  y el cual se encontraba en el reactor tubular. La temperatura de reacción fue de 160 °C. En la cabeza del reactor tubular se separaron el gas y la fase líquida y la parte líquida se condujo de vuelta al recipiente de acero. Desde allí se bombeó nuevamente sobre el catalizador. La reacción se realizó durante 150 minutos. Se obtuvo L-PPI.2, cuyas propiedades se exponen en la tabla 1.

#### I.1.3 Preparación de polipropilenimina lineal L-pPI.3

Se repitió la reacción de I.1.2, pero solamente por un lapso de 90 minutos. Se obtuvo L-PPI.3.

#### 10 I.1.4 Preparación de polipropilenimina lineal L-PPI.4

15 A través de un reactor tubular con un diámetro interno de 27 mm se hizo pasar continuamente 1,3-PDA, conjuntamente con 10 l (en condiciones normales)/h de hidrógeno sobre un catalizador de lecho sólido de cobalto. La presión total fue de 50 bares, la temperatura de 170 °C. La introducción de 1,3-PDA fue de 0,8 kg/Lcat·h. Se obtuvo un producto crudo. Se destiló 1,3-PDA no convertido así como el dímero y el trímero correspondientes del producto crudo y se obtuvo L-PPI.4 como líquido incoloro.

#### I.1.5 Preparación de polipropilenimina lineal L-pPI.5

20 A través de un reactor tubular con un diámetro interno de 27 mm se hizo pasar continuamente 1,3-PDA, conjuntamente con 10 l (en condiciones normales)/h de hidrógeno sobre un catalizador de lecho sólido de cobalto. La presión total fue de 50 bares, la temperatura de 160 °C. La alimentación de 1,3-PDA fue de 0,8 kg/Lcat·h. Se obtuvo un producto crudo. Se destiló 1,3-PDA no convertido así como el dímero y el trímero correspondientes del producto crudo y se obtuvo L-PPI.5 como líquido incoloro.

#### I.1.6 Preparación de polipropilenimina lineal L-pPI.6

25 A través de un reactor tubular con un diámetro interno de 27 mm se hizo pasar continuamente 1,3-PDA, conjuntamente con 10 l (en condiciones normales)/h de hidrógeno sobre un catalizador de lecho sólido de cobalto. La presión total fue de 50 bares, la temperatura fue de 160 °C. La introducción de 1,3-PDA fue de 0,6 kg/Lca·h. Se obtuvo un producto crudo que de acuerdo con cromatografía de gases presentaba 7 % en peso de 1,3-PDA no convertido. Se destiló 1,3-PDA así como el dímero y el trímero correspondientes y se obtuvo L-PPI.6 como líquido incoloro.

$M_n$ : 302 g/mol,  $M_w$ : 533 g/mol:  $M_w/M_n$  de 1,8.

30

**Tabla 1: Polipropileniminas lineales, propiedades**

No.	PAV	SAV	PAV/SAV	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$
L-PPI.1	129	923	1 : 7.15	872	3,4
L-PPI.2	228	826	1 : 3.6	474	3,4
L-PPI.3	228	482	1 : 2.1	300	2,5
L-PPI.4	203	816	1 : 4.0	525	1,6
L-PPI.5	269	786	1 : 2.9	409	2,3
L-PPI.6	206	841	1 : 4.1	302	1,8

Los índices de amina primarios y secundarios se indican en mg de KOH/g.

PAZ: índice de amina primario

SAZ: índice de amina secundario

#### 35 I.2 Alcoxilación de polipropilenimina

##### 1.2.1 Alcoxilación con una relación molar EO/NH de 1:1

En una autoclave de 2 litros se ponen 286,3 g de polipropilenimina L-PPI.1 (índice de amina terciario: 22,1 mg de KOH/g) y 14,3 g de agua. La autoclave fue purgada tres veces con nitrógeno y se calentó luego a 110 °C. Durante 2

dos horas se adicionaron 265,2 g de óxido de etileno. Con el fin de completar la reacción se revolvió por un lapso de 3 horas a 110 °C. Después se retiraron el agua y los compuestos volátiles restantes, si estaban presentes, al vacío (10 mbares) a 90 °C. Se obtuvo polipropilenimina (B.1) alcoxiladas de acuerdo con la invención como aceite amarillo de alta viscosidad (522 g).

#### 5 I.2.2 Alcoxilación con una relación molar EO/NH de 10:1

En una autoclave de 2 l se ponen 75,9 g (B.1) y 2,6 g de pasta de KOH (contenido de agua: 50 % en peso). Se calentó revolviendo y a presión reducida (10 mbares) a 120 °C y se revolvió durante 2 horas con el fin de retirar el agua. Después, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó luego a 140 °C (1 bar). En el transcurso de 2 horas se adicionaron 332,8 g de óxido de etileno. Con el fin de completar la reacción se revolvió por un lapso de 3 horas a 140 °C. Después se retiraron el agua y los compuestos volátiles restantes, si estaban presentes, al vacío (10 mbares) a 90 °C. Se obtuvo la polipropilenimina (B.2) alcoxiladas de la invención como un sólido amarillo similar a la cera (399,5 g).

#### 15 I.2.3 Alcoxilación con una relación molar EO/NH de 20:1

En una autoclave de 2 l se ponen 64,0 g (B.1) y 2,6 g de pasta de KOH (contenido de agua: 50 % en peso). Se calentó revolviendo y a presión reducida (10 mbares) a 120 °C y se revolvió 2 horas con el fin de retirar el agua. Después la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó luego a 140 °C (1 bar). En el transcurso de 4 horas se adicionaron 584,7 g de óxido de etileno. Con el fin de completar la reacción se revolvió por un lapso de 3 horas a 140 °C. Después se retiraron el agua y los compuestos volátiles restantes, si estaban presentes, al vacío (10 mbar) a 90 °C. Se obtuvo polipropilenimina (B.3) alcoxilada de acuerdo con la invención como un sólido amarillo similar a la cera (630,6 g). Índice de amina: 57,2 mg de KOH/g.

#### 20 I.2.4 Alcoxilación con una relación molar EO/PO/NH de 10:7:1

En una autoclave de 2 l se ponen 225,6 g (B.2) y 0,8 g de pasta de KOH (contenido de agua: 50 % en peso). Se calentó revolviendo y a presión reducida (10 mbares) a 120 °C y se revolvió 2 horas, con el fin de retirar el agua. Después la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó luego a 140 °C (1 bar). En el transcurso de 2 horas se adicionaron 187,9 g de óxido de propileno. Con el fin de completar la reacción se revolvió por un lapso de 3 horas a 140 °C. Después se retiraron el agua y los compuestos volátiles restantes, si estaban presentes, al vacío (10 mbares) a 90 °C. Se obtuvo la polipropilenimina (B.2) alcoxilada de la invención como un sólido de color amarillo pálido similar a la cera (405 g). Índice de amina: 58,3 mg de KOH/g.

#### 30 I.2.5 Alcoxilación con una relación molar EO/PO/NH de 24:16:1

En una autoclave de 2 l se ponen 242,8 g (B.3) y 1,1 g de pasta de KOH (contenido de agua: 50 % en peso). Se calentó revolviendo y a presión reducida (10 mbar) a 120 °C y se revolvió 2 horas, con el fin de retirar el agua. Después, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó luego a 140 °C (1 bar). Se adicionaron 46,1 g de óxido de etileno y se dejó reaccionar revolviendo por tres horas. Después, en el transcurso de 2 horas, se adicionaron 242,9 g de óxido de propileno. Con el fin de completar la reacción se revolvió por un lapso de 3 horas a 140 °C. Después se retiraron el agua y los compuestos volátiles restantes, si estaban presentes, al vacío (10 mbares) a 90 °C. Se obtuvo polipropilenimina (B.5) alcoxiladas de acuerdo con la invención como un sólido (506 g) de color marrón claro. Índice de amina: 28,6 mg de KOH/g.

#### 35 I.2.6 Alcoxilación con una relación molar BuO/NH de 1:1

En una autoclave de 2 l se ponen 193,7 g de polipropilenimina L-PPI.1 y 9,7 g de agua. La autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó luego a 110 °C. En el transcurso de 2 horas se adicionaron 293,6 g de óxido de 1,2-butileno. Con el fin de completar la reacción se revolvió por un lapso de 3 horas a 110 °C. Después se retiraron el agua y los compuestos volátiles restantes, si estaban presentes, al vacío (10 mbares) a 90 °C. Se obtuvo polipropilenimina (B.6) alcoxilada como un aceite amarillo de alta viscosidad (460 g).

#### 40 I.2.7 Alcoxilación con una relación molar EO/NH de 4:1

En una autoclave de 2 l se ponen 151,8 g (B.1) y 2,6 g de pasta de KOH (contenido de agua: 50 % en peso). Se calentó revolviendo y a presión reducida (10 mbares) a 120 °C y se revolvió por 2 horas con el fin de retirar el agua. Después, la autoclave se purgó tres veces con nitrógeno y se calentó luego a 140 °C (1 bar). En el transcurso de 2 horas se adicionaron 265,6 g de óxido de etileno. Con el fin de completar la reacción se revolvió por un lapso de 3 horas a 140 °C. Después se retiraron el agua y los compuestos volátiles restantes, si estaban presentes, al vacío (10 mbares) a 90 °C. Se obtuvo polipropilenimina (B.7) alcoxilada de acuerdo con la invención como un sólido amarillo similar a la cera.

#### 45 I.2.8 Alcoxilación con una relación molar EO/NH de 7:1

En una autoclave de 2 l se ponen 151,8 g (B.1) y 2,6 g de pasta de KOH (contenido de agua: 50 % en peso). Se calentó revolviendo y a presión reducida a fin de retirar el agua. Después la autoclave se purgó tres veces con

nitrógeno y se calentó luego a 140 °C (1 bar). En el transcurso de 2 horas se adicionaron 463,8 g de óxido de etileno. Con el fin de completar la reacción se revolvió por un lapso de 3 horas a 140 °C. Después se retiraron el agua y los compuestos volátiles restantes, si estaban presentes, al vacío (10 mbares) a 90 °C. Se obtuvo polipropilenimina (B.8) alcoxilada de acuerdo con la invención como un sólido amarillo.

- 5 Si en lugar de L-PPI.1 se toma la polipropilenimina L-PPI.4 lineal y se hace reaccionar con cantidades correspondientes de óxido de etileno, entonces se obtiene en las polipropileniminas M-PPI.4-1 a M-PPI.4-3 alcoxiladas de acuerdo con la invención.

II. Preparación de formulaciones de acuerdo con la invención

- 10 La densidad de carga de las polipropileniminas (B) modificadas fue determinada siempre tal como sigue (véase también: Horn, Prog. Colloid & Polym. Sci. 1978, 65, 251):

- 15 se disolvió 1 g de la polipropilenimina (B) modificada en cuestión en 100 ml de agua desionizada. Con una solución reguladora de pH y HCl acuoso se ajustó un valor de pH de 4,0, determinado de modo potenció métrico. Se adicionaron 3 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) (compañía Wako) con una concentración de 0,0004 meq/ml hasta que el color cambió de azul a rosado. La densidad de carga fue calculada tal como sigue:

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

LA: densidad de carga de la polipropilenimina (B) modificada en cuestión, meq/g (miliequivalente/g)

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

II.1 Preparación de mezclas de base

- 20 Primero se prepararon mezclas de base a partir de las materias primas de acuerdo con la tabla 2. Las materias primas se mezclaron secas.

**Tabla 2: Mezclas de base para experimentos con formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones comparativas**

	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
Ácido poliacrílico M <sub>w</sub> 4.000 g/mol, como sal de sodio, completamente neutralizado	10	10	10
Percarbonato de sodio (D.1)	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	2	2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19,5	19,5	19,5
Citrato de sodio dihidrato (C.1)	5	22,5	30

Todos los datos serán en g. (C.1) se determina como citrato de sodio anhidro.

- 25 Abreviaturas:

MGDA: ácido metilglicindiacético como sal trisódica

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

II.2 Preparación de formulaciones de acuerdo con la invención

II.2.1 Preparación de las formulaciones 2 a 8 de acuerdo con la invención y de las formulaciones comparativas V1

- 30 Se usaron polipropileniminas (B) y polipropileniminas (B) modificadas de acuerdo con la tabla 3.

Tabla 3: Polipropileniminas modificadas

Abreviatura	M <sub>n</sub> (g/mol)	Alcoxilación de la polipropilenimina en cuestión con
L-PPI.1	872	---
L-PPI.4	525	---
(B.1)	1603	Óxido de etileno (1 EO/NH)
(B.7)	3500	Óxido de etileno (4 EO/NH)
(B.8)	5200	Óxido de etileno (7 EO/NH)
M-PPI.4-1	1510	Óxido de etileno (1 EO/NH)
M-PPI.4-2	3330	Óxido de etileno (4 EO/NH)
M-PPI.4-3	5100	Óxido de etileno (7 EO/NH)

Procedimiento:

5 En un vaso de vidrio de 100 ml se pusieron 20 ml de agua destilada y se adicionó polipropilenimina (B) modificada o polipropilenimina (B) de acuerdo con las tablas 3 y 4 mientras se revolvió.

Después se revolvió por 10 minutos. A continuación, se adicionó sal trisódica de MGDA (A.1), disuelta en 30 ml de agua, de acuerdo con la tabla 3. Se obtuvo una solución transparente clara. Después se adicionó la mezcla de base de acuerdo con la tabla 3, se revolvió nuevamente y se evaporó el agua.

10 Si en el ensayo las fracciones correspondientes de la mezcla de base se dosifican por separado de la solución acuosa de (A.1), (B), citrato de sodio (C.1) o (D.1), se obtienen resultados iguales a los obtenidos si se hubiera ensayado la formulación seca con cantidades iguales de sustancias activas. Por lo tanto, no depende del orden de dosificación.

III. Uso de las formulaciones de acuerdo con la invención y las formulaciones comparativas para limpieza de vasos en máquina

15 General: se prestó atención a que después de la primera limpieza de los artículos de prueba en la máquina lavavajillas doméstica hasta después de pesar e inspeccionar visualmente los vasos, los artículos a prueba fueran tocados solamente con guantes de algodón limpios para que no se falsificaran el peso y la impresión visual de los artículos de prueba.

20 El ensayo de las formulaciones de acuerdo con la invención y de las formulaciones comparativas se efectuó tal como sigue.

III.1 Procedimiento de ensayo para lavavajillas con operación continua

Lavavajillas: Miele G 1222 SCL

Programa: 65 °C (con prelavado)

Artículo para lavar: 3 vasos de champaña "GILDE", 3 copas de licor, "INTERMEZZO"

25 Para limpiar los vasos se dispusieron en la cesta superior para la vajilla en la máquina lavavajillas. Como detergente lavavajillas se usó respectivamente 25 g de formulación según la invención o 25 g de formulación comparativa de acuerdo con la tabla 4, en cuyo caso la tabla 4 especifica los componentes activos (A.1), la mezcla de base y (B) de formulación según la invención en cada caso individualmente. Se lavó a una temperatura de enjuague claro de 55 °C. La dureza del agua se encontró respectivamente en el intervalo de cero a 2 °dH. Se lavó respectivamente por 30 100 ciclos de lavado, es decir, se dejó correr el programa 100 x. La evaluación se efectuó gravimétricamente y visualmente después de 100 ciclos de lavado.

El peso de los vasos fue determinado antes del inicio del primer ciclo de lavado y después del secado después del último ciclo de lavado. La pérdida de peso es la diferencia de ambos valores.

35 Además de la evaluación gravimétrica se realizó una evaluación visual del artículo lavado después de 100 ciclos en una cámara oscura con luz detrás de una placa perforada, usando una escala de notas de 1 (muy malo) a 5 (muy bueno). En tal caso se adjudicaron notas para corrosión superficial/opacidad o corrosión de línea.

Realización del experimento:

5 Para propósitos del pretratamiento primero los artículos de prueba 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 con el fin de retirar impurezas eventuales. Los artículos de prueba se secaron, se determinó su peso y se fijaron sobre el inserto de la base de la rejilla.

Para evaluar la abrasión gravimétrica se pesaron los artículos secos de prueba. A continuación se efectuó la evaluación visual de los cuerpos de prueba. Para esto, se evaluó la superficie de los cuerpos de prueba respecto de la corrosión de línea (estrías del vidrio) y corrosión de opacidad (opacidad superficial).

Las evaluaciones se efectuaron de acuerdo con el siguiente esquema.

10 Corrosión de línea:

L5: no se reconocen líneas

L4: en muy pocos sectores una pequeña formación de líneas, corrosión fina de línea

L3: en algunos sectores hay corrosión de línea

L2: en muchos sectores hay corrosión de línea

15 L1: corrosión de línea muy pronunciada

Opacidad de vidrio

T5: no se reconoce opacidad

T4: pequeña opacidad en muy pocos sectores

T3: opacidades en algunos sectores

20 T2: opacidades en varios sectores

T1: opacidad muy pronunciada sobre casi toda la superficie del vidrio

Durante la inspección también se permitieron notas intermedias (por ejemplo L3-4).

25 Si para los ensayos se usa agua con 2° dH, entonces las formulaciones de acuerdo con la invención siempre sobrepasan las correspondientes formulaciones comparativas en cuanto se refiere a la inhibición de la corrosión del vidrio.

### III.2 Resultados

Los resultados se recopilan en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados del ensayo con máquina lavavajillas (operación continua)

Ejemplo No.	Mezcla de base: [g]	(A1) [g]	(B) [mg]	Pérdida de peso vaso de champaña [mg]	Pérdida de peso vaso de licor [mg]	Evaluación visual vaso champaña	Evaluación visual vaso de licor
v-1	Base 3:17	3	-	42,6	22,7	L1-2, T1-2	L2, T2
2	Base 3:17	3	12 (L-PPI.1)	10	8	L4-5, T5	L5, T5
3	Base 3:17	3	12 (L-PPI.4)	14	9	L4, T4-5	L4-5, T4-5
4	Base 3:17	3	6 (L-PPI.1)	10	11	L4, T5	L4-5, T5
5	Base 3:17	3	12 (B.7)	18	13	L3, T4	L3, T4
6	Base 3:17	3	12 (B.1)	15	13	L3-4, T4	L4, T4
7	Base 2:17	3	24 (B.1)	14	12	L3-4, T4-5	L4, T4-5

Al usar siempre las formulaciones de la invención pudo establecerse solamente una pequeña corrosión de vidrio o no pudo establecerse ninguna.

**REIVINDICACIONES**

1. Formulaci3n que contiene
  - (A) al menos un aminocarboxilato, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA), 3cido iminodisucc3nico (IDS) y diacetato de 3cido glut3mico (GLDA) as3 como sus sales,
  - 5 (B) al menos una polipropilenimina, que puede estar alcoxilada.
2. Formulaci3n de acuerdo con la reivindicaci3n 1, caracterizada porque se encuentra libre de fosfatos y polifosfatos.
3. Formulaci3n de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque la polipropilenimina (B) se selecciona de polipropileniminas que se han hecho reaccionar con 3xido de etileno u 3xido de propileno.
- 10 4. Formulaci3n de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque contiene al menos una sal de zinc.
5. Formulaci3n de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la polipropilenimina (B) se selecciona de polipropileniminas lineales que pueden estar alcoxiladas.
- 15 6. Formulaci3n de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque, aparte de zinc, presenta un contenido de metal pesado por debajo de 0,05 ppm con respecto del contenido de s3lidos de la formulaci3n en cuesti3n.
7. Formulaci3n 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. Formulaci3n de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la relaci3n molar de 3tomos de n3tr3geno a grupos de 3xido de alquileo en la polipropilenimina (B) alcoxilada se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1:15.
9. Formulaci3n de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque contiene:
 

aminocarboxilato (A) en total en el intervalo del 1 al 50 % en peso,

polipropilenimina (B) dado el caso alcoxilada, en total en el intervalo del 0,001 al 2 % en peso,

en cada caso con respecto al contenido de s3lidos de la formulaci3n en cuesti3n.
- 25 10. Uso de formulaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para lavar utensilios de cocina y vajillas, en cuyo caso se lava con agua de una dureza de 2 a 25° dH.
11. Uso de formulaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para lavar objetos que presentan una superficie de vidrio que puede estar decorada o no decorada.
- 30 12. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** el lavado es un lavado con m3quina lavavajillas.
13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** se emplea al menos una formulaci3n de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para lavar vasos, jarros de vidrio y recipientes de vidrio para cocinar.
- 35 14. Procedimiento para la preparaci3n de formulaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **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 una polipropilenimina, que puede estar alcoxilada,
- 40 y dado el caso otros componentes en una o varias etapas en presencia de agua y a continuaci3n el agua se retira total o parcialmente.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicaci3n 14, **caracterizado porque** el agua se retira mediante secado por aspersi3n o granulado por aspersi3n.