

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 552**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/00** (2006.01)  
**C11D 3/20** (2006.01)  
**C11D 3/33** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 3/39** (2006.01)  
**C11D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2012 PCT/EP2012/069040**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13056965**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2012 E 12762614 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2768935**

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

30 Prioridad:

**19.10.2011 EP 11185825**  
**21.02.2012 EP 12156369**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones:**

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

ES 2 659 552 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 preparación

La presente invención se refiere a formulaciones que están libres de fosfatos y polifosfatos, y que contienen

(A) por lo menos un compuesto elegido de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos,

5 (B) por lo menos un homopolímero de etilenimina,

(C) citrato de sodio y

(D) por lo menos un compuesto elegido de entre percarbonatos de metales alcalinos, perboratos de metales alcalinos y persulfatos de metales alcalinos.

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 el lavado automático de vajillas.

15 Los detergentes para vajillas tienen que satisfacer múltiples exigencias. De este modo, básicamente tienen que limpiar la vajilla, en el agua residual no deberían exhibir sustancias dañinas o potencialmente dañinas, deberían permitir que el agua corra y sea secada de la vajilla, y no deberían conducir a problemas en la operación de la lavadora. Finalmente, no deberían conducir a consecuencias estéticamente indeseadas en el objeto que va a ser lavado. De modo particular, en esta relación se menciona la corrosión del vidrio.

20 La corrosión del vidrio sucede no sólo por efectos mecánicos, por ejemplo por frotamiento mutuo del vidrio o contacto mecánico del vidrio con partes de la lavadora, sino que es promovido principalmente por la acción química. Por ejemplo, determinados iones pueden ser disueltos del vidrio debido a la repetida limpieza automática, 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 grietas microscópicas, que se hacen perceptibles en forma de líneas. Por otro lado, en muchos casos puede observarse una opacidad general, por ejemplo una aparición de rugosidad, que da un aspecto no estético al vidrio en cuestión. Tales efectos son subdivididos conjuntamente también en coloreado iridiscente, formación de canales así como opacidades superficiales y en forma de anillo.

A partir del documento WO 2002/64719 se sabe que en los detergentes para vajillas pueden usarse determinados copolímeros de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica con ésteres de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica.

30 A partir del documento WO 2010/020765 se conocen detergentes para vajillas que contienen polietilenimina. Tales detergentes para vajillas pueden contener fosfatos o ser libres de fosfatos. Puede atribuírseles una buena inhibición de la corrosión del vidrio. Se advierte contra los detergentes para vajillas, que contienen zinc y bismuto. Sin embargo, en muchos casos no se retarda o impide de manera suficiente la corrosión del vidrio, en particular la corrosión en líneas y la opacidad.

35 Por consiguiente, existió el objetivo de preparar formulaciones que son adecuadas como o para la fabricación de detergentes para vajillas y que evitan las desventajas conocidas del estado de la técnica e inhiben la corrosión o al menos la reducen particularmente bien. Además, existió el objetivo de poner a disposición 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 la técnica. Además, existió el objetivo de poner a disposición aplicaciones de las formulaciones.

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

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen

45 (A) por lo menos un compuesto elegido de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos, denominados brevemente en el marco de la presente invención también como aminocarboxilato (A) o 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 orgánicos, por ejemplo amonio, alcalinos o alcalinotérreos, preferiblemente  $Mg^{2+}$ , preferiblemente  $Na^+$ ,  $K^+$ , o cationes orgánicos, preferiblemente con uno o varios radicales orgánicos de amonio sustituido, en particular

trietanolamónio, N,N-dietanolamónio, N-mono-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dietanolamónio, por ejemplo N-metil-dietanolamónio o N-n-butildietanolamónio, y N,N-di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> etanolamónio.

En una forma de realización de la presente invención, se elige el compuesto (A) de entre derivados de aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos, por ejemplo de metil- o etilésteres.

5 En el marco de la presente invención, entre aminocarboxilatos (A) se entienden ácido nitrilotriacético y aquellos compuestos que exhiben un grupo amino terciario, que exhiben uno o dos grupos CH<sub>2</sub>-COOH, que - como se mencionó previamente - puede(n) estar neutralizado(s) parcial o completamente. 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<sub>2</sub>-COOH, que - como se mencionó anteriormente - puede(n) estar neutralizado(s) parcial o completamente.

10 En otra forma de realización de la presente invención, los aminocarboxilatos (A) son elegidos de entre aquellos compuestos orgánicos que exhiben un grupo amino secundario, el cual exhibe uno o dos grupo(s) CH(COOH)CH<sub>2</sub>-COOH, que - como se mencionó previamente - puede(n) estar neutralizado(s) parcial o completamente. En otra forma de realización de la presente invención, los poliaminocarboxilatos (A) son elegidos de entre aquellos compuestos orgánicos que exhiben por lo menos dos grupos amino secundarios, que exhiben cada uno un grupo CH(COOH)CH<sub>2</sub>-COOH, que - como se mencionó previamente - pueden estar neutralizados parcial o completamente.

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

20 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<sub>2</sub>-COOH y son grupos amino terciarios. Al respecto, pueden elegirse aminoácidos de entre L-aminoácidos, R-aminoácidos y mezclas de enantiómeros de aminoácidos, por ejemplo los racematos.

25 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. De modo muy particular se prefiere metilglicindiacetato así como la sal de trisodio de MGDA.

30 La formulación de acuerdo con la invención contiene además (B), por lo menos un homopolímero de etilenimina, denominado brevemente de modo conjunto también polietilenimina (B).

De acuerdo con una forma particular de realización de la invención, la polietilenimina (B) exhibe un promedio de peso molecular M<sub>n</sub> de 500 g/mol a 125.000 g/mol, preferiblemente de 750 g/mol a 100.000 g/mol.

35 En una forma de realización de la presente invención, la polietilenimina (B) exhibe un promedio de peso molecular M<sub>w</sub> 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).

40 En una forma de realización de la presente invención, se eligen las polietileniminas (B) de entre polietileniminas altamente ramificadas. Las polietileniminas (B) altamente ramificadas se caracterizan por su elevado grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB). El grado de ramificación es determinado por ejemplo mediante espectroscopía <sup>13</sup>C-RMN, preferiblemente en D<sub>2</sub>O, y se define como sigue:

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

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

45 En el marco de la presente invención, como polietileniminas (B) altamente ramificadas son válidas polietileniminas (B) 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.

Como polietileniminas (B) dendrímicas son válidas en el marco de la presente invención polietileniminas (B) con una construcción estructural y molecular coherente.

50 En una forma de realización de la presente invención, la polietilenimina (B) es polietilenimina altamente ramificada

(homopolímero) 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.

De acuerdo con una forma particular de realización de la invención, la polietilenimina

5 (B) es una polietilenimina altamente ramificada (homopolímero) 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 además citrato de sodio (C). Al respecto, el concepto citrato de sodio comprende la sal de mono- y preferiblemente disodio. El citrato de sodio puede ser usado como sal anhidra o como hidrato, por ejemplo como dihidrato.

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen además

10 (D) por lo menos un compuesto elegido de entre percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino, denominados en el marco de la presente invención también como "agentes (D) de blanqueo".

Los agentes (D) de blanqueo preferidos son elegidos de entre perborato de sodio, anhidro o por ejemplo como monohidrato o como tetrahidrato o el denominado dihidrato, percarbonato de sodio, anhidro o por ejemplo como monohidrato, y persulfato de sodio, en el que el concepto "persulfato" comprende en cada caso la sal del perácido  $H_2SO_5$  así como el peroxodisulfato.

15

Al respecto, las sales de metales alcalinos pueden ser en cada caso hidrogenocarbonato de metal alcalino, hidrogenoperborato de metal alcalino e hidrogenopersulfato de metal alcalino. Sin embargo, se prefieren en cada caso las sales de dimetal alcalino.

20 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención contienen en conjunto en el intervalo de 1 a 50 % en peso de compuesto (A), preferiblemente 10 a 25 % en peso, en conjunto 0,05 a 2 % en peso de homopolímero de etilenimina (B), preferiblemente 0,1 a 0,5 % en peso, 1 a 50 % en peso de citrato de sodio (C), preferiblemente 5 a 30 % en peso, determinados como citrato anhidro de sodio,

25 en conjunto 0,5 a 15 % en peso de agente (D) de blanqueo, elegido de entre percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino.

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

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

30

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 La formulación de acuerdo con la invención es libre de fosfatos y polifosfatos, en los que se incluyen los hidrogenofosfatos, por ejemplo libre de fosfato de trisodio, tripolifosfato de pentasodio y metafosfato de hexasodio. En el marco de la presente invención, en relación con fosfatos y polifosfatos debería entenderse por "libre de", que el contenido de fosfato y polifosfato en suma está en el intervalo de 10 ppm a 0,2 % en peso, determinado por 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 de bismuto. En el marco de la presente invención, debería entenderse por "libre de" en relación con los compuestos de metales pesados, 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, determinados según el método de filtración.

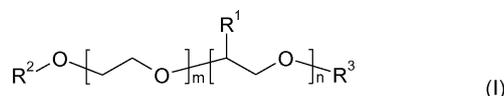
45 En el marco de la presente invención, son válidos como "metales pesados", todos los metales con una densidad específica de por lo menos  $6 \text{ g/cm}^3$ . En particular son válidos como metales pesados los metales nobles así como zinc, bismuto, hierro, cobre, plomo, estaño, níquel, cadmio y cromo.

Preferiblemente, la formulación de acuerdo con la invención no contiene cantidades medibles de compuestos de zinc y bismuto, por consiguiente menos de 1 ppm.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención puede exhibir otros ingredientes (E), por ejemplo uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios agentes de relleno, en particular agentes de relleno libres de fósforo, uno o varios coagentes de relleno, 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, una o varias sustancias estructurales, amortiguadores, colorantes, uno o varios aromatizantes, uno o varios solventes orgánicos, uno o varios agentes auxiliares de formación de comprimido, uno o varios agentes de desintegración, uno o varios espesantes, o uno o varios promotores de disolución.

Son ejemplos de tensioactivos en particular tensioactivos no iónicos así como mezclas de tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos con tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos preferidos son alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados, copolimerizados de 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.

Son ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados por ejemplo compuestos de la fórmula general (I)



en los que las variables son como se define a continuación:

R<sup>1</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal, preferiblemente etilo y de modo particular preferiblemente metilo,

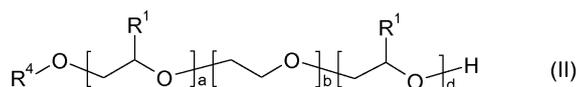
R<sup>2</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, por ejemplo n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, n-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> o n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>,

R<sup>3</sup> es elegido de entre 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-dimetilopropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilohexilo, n-nonilo, n-decilo o iso-decilo,

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) pueden ser copolímeros de bloque o copolímeros aleatorios, preferiblemente copolímeros de 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 son como se define a continuación:

R<sup>1</sup> son iguales o diferentes y elegidos de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal, preferiblemente en cada caso iguales y son etilo y de modo particular preferiblemente metilo,

R<sup>4</sup> es elegido de entre alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, en particular 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>.

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

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

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

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

Otros tensioactivos no iónicos adecuados son elegidos de entre copolímeros di- y multibloque, constituidos por 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 el documento EP-A 0 851 023 y en DE-A 198 19 187 se encuentra un vistazo a otros tensioactivos no iónicos adecuados.

Pueden estar presentes también mezclas de diferentes tensioactivos no iónicos.

Son ejemplos de tensioactivos aniónicos los alquil C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-sulfatos, alquil C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-sulfonatos y alquil C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-etersulfatos con una a 6 unidades de óxido de etileno por molécula.

5 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener en el intervalo de 3 a 20 % en peso de tensioactivo.

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 peroxidasas.

10 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo hasta 5 % en peso de enzima, se prefiere 0,1 a 3 % en peso, referido 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, aparte de citrato de sodio, uno o varios agentes de relleno, en particular agentes de relleno libres de fosfato. Son ejemplos de agentes de relleno adecuados los silicatos, en particular disilicato de sodio y metasilicato de sodio, zeolitas, silicatos en placas, en particular aquellos de las fórmulas  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y  $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, otros sulfonatos de ácidos grasos, ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico, malonatos alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, alquil- y alquenildisuccinatos, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, almidones oxidados, y agentes poliméricos de relleno, por ejemplo policarboxilatos y ácido poliasparagínico.

En una forma de realización de la presente invención, se eligen agentes de relleno de entre policarboxilatos, por ejemplo sales de metales alcalinos de homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico.

20 Como comonomero son adecuados ácidos dicarboxílicos con una insaturación etilénica como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero adecuado es en particular ácido poliacrílico, que exhibe preferiblemente un promedio de peso molecular M<sub>w</sub> 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 policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

25 Pueden usarse también copolímeros de por lo menos un monómero del grupo consistente en ácidos mono C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> con una insaturación etilénica o sus anhídridos, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico con por lo menos un monómero modificado de modo hidrofílico o hidrófobo, como se enumeran a continuación.

30 Son monómeros hidrófobos adecuados por ejemplo isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas, como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno,  $\alpha$ -olefinas C<sub>22</sub>, una mezcla de  $\alpha$ -olefinas C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> y poliisobuteno con en promedio 12 a 100 átomos de C por molécula.

35 Son monómeros hidrofílicos adecuados los 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, metoxipolietilenglicol(met)acrilato, metoxipolipropilenglicol(met)acrilato, metoxipolibutilenglicol(met)acrilato, metoxipoli(propileno-co-óxido de etileno)(met)acrilato, etoxipolietilenglicol(met)acrilato, etoxipolipropilenglicol(met)acrilato, etoxipolibutilenglicol(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 sobre todo 40 10 a 30 unidades de óxido de alquileo por molécula.

45 Al respecto, de modo particular son monómeros preferidos que tienen grupo ácido sulfónico, 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-hidroxil-3-(2-propeniloxi)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 mencionados ácidos, como sus sales de sodio, potasio o amonio.

Son monómeros preferidos de modo particular que tienen grupo fosfonato los ácidos vinilfosfónicos y sus sales.

Además, como agentes de relleno pueden usarse también polímeros anfóteros.

50 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 agentes de relleno.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios coagentes de relleno.

5 Son ejemplos de coagentes de relleno los fosfonatos, por ejemplo hidroxialcanofosfonatos y aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos, es de particular importancia el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Preferiblemente se usa como sal de sodio, en la que la sal de disodio reacciona de modo neutro y la sal de tetrasodio reacciona de modo alcalino (valor de pH = 9). Como aminoalcanofosfonatos entran en consideración preferiblemente etilendiaminotetra-metilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminopentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Son usados preferiblemente en forma de la sal de sodio que da reacción neutra, por ejemplo como sal de hexasodio del EDTMP o como sal de hepta- y octa-sodio del DTPMP.

10 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 valor alcalino de pH. Son adecuados por ejemplo carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos y silicatos de metales alcalinos. En cada caso el metal alcalino preferido es potasio, de modo particular se prefiere sodio.

15 Aparte del agente (D) de blanqueo, las formulaciones de acuerdo con la invención contienen uno o varios blanqueadores que contienen cloro.

Son blanqueadores adecuados que contienen cloro 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.

20 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo en el intervalo de 3 a 10 % en peso de agente blanqueador que contiene cloro.

25 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 complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, como por ejemplo complejos o carbonil-complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno-seleni. También son utilizables como catalizadores de blanqueo los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos de trípode que tienen nitrógeno, así como complejos de amina con cobalto, hierro, cobre y rutenio.

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

35 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios inhibidores de corrosión. En la presente invención se entienden dentro de ellos aquellos compuestos que inhiben la corrosión de los metales. Son ejemplos de inhibidores adecuados de corrosión los triazoles, en particular benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, además derivados de fenol por ejemplo hidroquinona, catecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol o pirogalol.

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.

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

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios antiespumantes, elegidos por ejemplo de entre 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.

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

50 Otro objetivo de la presente invención es el uso de formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza automática de vajillas y utensilios de cocina. En el marco de la presente invención, se mencionan como utensilios de cocina ollas, sartenes, cazuelas, además objetos metálicos como por ejemplo cucharas perforadas, asadores y prensas para ajo.

5 Se prefiere el uso de formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza automática de objetos, que exhiben por lo menos una superficie de vidrio, que pueden estar decorados o no decorados. 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 toca el aire en el ambiente y que puede ensuciarse por el uso del objeto. De este modo los objetos en cuestión pueden ser aquellos, que son esencialmente de vidrio como vasos para bebidas o tazones de vidrio. Sin embargo pueden ser también por ejemplo tapas que exhiben componentes individuales de otros materiales, por ejemplo tapas de ollas con borde y manija de metal.

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

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

Preferiblemente la limpieza automática es un lavado con una lavadora (en 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 automática de vasos para bebida, jarrones de vidrio y recipientes de vidrio para cocinar.

15 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 por dureza alemana se entiende en particular la dureza de calcio.

20 Si se usan formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza automática, se observa también por limpieza automática repetida de los objetos que exhiben por lo menos una superficie de vidrio, sólo muy baja tendencia a la corrosión del vidrio, y concretamente incluso entonces cuando se limpian objetos que exhiben por lo menos una superficie de vidrio, junto con cubiertos o vajillas fuertemente sucios. Además, es claramente menos perjudicial usar la formulación de acuerdo con la invención, para limpiar vidrio junto con objetos de metal, por ejemplo junto con ollas, sartenes o prensas para ajo.

Además, puede observarse que en el uso para lavar vajillas y utensilios de cocina y superficies de vidrio, las formulaciones de acuerdo con la invención exhiben un muy buen efecto de blanqueo.

25 Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de formulaciones de acuerdo con la invención, como se define en la reivindicación 12. En una forma de realización de la presente invención, antes de retirar por lo menos parcialmente el agua, se puede mezclar con uno o varios otros ingredientes (E) para la formulación de acuerdo con la invención, por ejemplo con uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios agentes de relleno, uno o varios coagentes de relleno, en particular agentes de relleno libres de fósforo, 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 estabilizadores del agente de blanqueo, uno o varios antiespumantes, uno o varios inhibidores de corrosión, uno o varios materiales estructurales, con amortiguador o colorante.

30 En una forma de realización se procede de modo que se retira 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 la cual es evaporada, en particular mediante secado por atomización, granulación por atomización o compactación.

En una forma de realización de la presente invención, se retira el agua, parcial o totalmente, a una presión en el intervalo de 30 a 200 kPa.

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

40 Mediante el procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención, pueden obtenerse fácilmente formulaciones de acuerdo con la invención.

Las formulaciones para limpieza de acuerdo con la invención pueden ser preparadas en forma líquida o sólida, con una o varias fases, como comprimidos 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.

45 La invención es aclarada mediante ejemplos de trabajo.

Varios: se consideró al respecto que después de la primera limpieza de los cuerpos de prueba en la lavadora doméstica automática de vajillas, hasta después de pesar y revisar visualmente el vidrio, el vidrio de los cuerpos de prueba fue tocado sólo con guantes de algodón limpios, con lo cual no se falseó el peso o la impresión visual de los cuerpos de prueba.

I. Fabricación de las formulaciones de acuerdo con la invención

I.1 Fabricación de las mezclas base

Primero se fabricaron mezclas base, que contenían las materias primas de acuerdo con la tabla 1. Las materias primas fueron mezcladas en seco.

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

	Base -1	Base -2	Base -3
Proteasa	2,5	2,5	2,5
Amilasa	1	1	1
n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH	5	5	5
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
Dihidrato de citrato de sodio (C.1)	5	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5

Todos los datos de cantidades en g

Abreviaturas:

- 10 MGDA: ácido metilglicindiacético como sal de trisodio

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

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

I.2 Fabricación de formulaciones de acuerdo con la invención

- 15 En un vaso de precipitados de 100 ml se colocaron 20 ml de agua destilada y se añadieron sucesivamente bajo agitación:

Polietilenimina (B.1), (B.2), (B.3), (B.4) o (B.5) de acuerdo con la tabla 2 (o 3)

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, de acuerdo con la tabla 2 (o 3). Se obtuvo una solución clara transparente. Después de ello se agregó mezcla base de acuerdo con la tabla 2 (o 3), se agitó nuevamente y se evaporó el agua.

- 20 Se obtuvieron formulaciones de acuerdo con la invención, que se probaron de acuerdo con la tabla 2 (o 3). Para la fabricación de las formulaciones de comparación se procedió de manera análoga, sin embargo se excluyó la polietilenimina (B) o se usó un copolímero de etilenimina.

- 25 Cuando en la prueba de lavavajillas con marcha continua (o en la prueba de inmersión) se dosificaron las correspondientes cantidades de mezcla base, de manera separada a la solución acuosa de (A.1), (B), (C.1) o (D.1), se obtuvieron los mismos resultados que cuando se probó la formulación seca con las mismas cantidades de principios activos. No se dependió tampoco del orden de dosificación.

(B.1): homopolímero de polietilenimina, M<sub>w</sub> 800 g/mol, DB 0,63

(B.2): homopolímero de polietilenimina, M<sub>w</sub> 2.000 g/mol, DB 0,64

(B.3): homopolímero de polietilenimina, M<sub>w</sub> 5.000 g/mol, DB 0,67

(B.4): homopolímero de polietilenimina,  $M_w$  25.000 g/mol, DB 0,7

(B.5) homopolímero de polietilenimina,  $M_w$  750.000 g/mol, DB 0,69

(B.6) polietilenimina, etoxilada

5 (B.7) polietilenimina, carboximetilada, sal de sodio, funcionalización 80 % molar del grupo amino primario,  $M_w$  50.000 g/mol (después de introducción de grupo carbometoxilo)

II. Uso de formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones de comparación, para la limpieza automática de vidrio

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

II.1 Método de prueba de lavavajillas con marcha continua

10 Lavavajillas: Miele G 1222 SCL

Programa: 65 °C (con lavado previo)

Material para lavar: 3 copas de champaña "GILDE", 3 copas para trago, "INTERMEZZO"

15 Para la limpieza se clasificaron las copas en la cesta superior para vajilla de la máquina lavadora. Como detergente para vajilla se usaron en cada caso 25 g de formulación de acuerdo con la invención o formulación de comparación de acuerdo con la tabla 2, en la que la tabla 2 especifica en cada caso individualmente los componentes (A.1) activos, mezcla base (incluyendo (C.1) y (D.1) y dado el caso (B) de formulación de acuerdo con la invención. Se lavó a una temperatura de ayuda de lavado de 55 °C. La dureza estuvo en cada caso en el intervalo de cero a 2 °dH. Se lavó en cada caso por 100 ciclos de lavado, es decir se dejó correr el programa 100 veces. La valoración ocurrió de modo gravimétrico y visual después de 100 ciclos de lavado.

20 Se determinó el peso de las copas 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 los dos valores.

25 Aparte de la valoración gravimétrica del material para lavar, se asignó una valoración visual del material para lavar después de 100 ciclos en una cámara oscurecida, bajo luz delante de un diafragma de apertura, usando una escala de notas de 1 (muy malo) a 5 (muy bueno). Al respecto, en cada caso se determinaron notas para corrosión/opacidad superficial o corrosión por líneas.

II.2 Método de prueba para el ensayo de inmersión

Aparato:

Olla de acero inoxidable (volumen aproximadamente 6 litros) con tapa con perforación para termómetro de contacto, pieza inserta de plataforma en rejilla con pinza para la olla de acero inoxidable

30 Agitador magnético con barras para agitación, termómetro de contacto, tapones de caucho con perforación

Condiciones de la prueba:

Temperatura: 75 °C

Tiempo: 72 horas

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

35 Como cuerpo de prueba se usó en cada caso una copa de champaña y una copa de trago de la compañía Libbey (Países Bajos), material: vidrio de soda-cal.

Ejecución de la prueba:

40 Primero se lavó el cuerpo de prueba con el propósito de hacer un tratamiento previo, en una lavadora automática doméstica para vajillas (Bosch SGS5602) con un 1 g de tensioactivo ( $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ ) y 20 g de ácido cítrico, para eliminar eventuales impurezas. Se secó el cuerpo de prueba, se determinó su peso y se fijó en la pieza inserta de plataforma en rejilla.

Se llenó la olla de acero inoxidable con 5,5 litros de agua y se añadieron 25 g de formulación de acuerdo con la invención o formulación de comparación, en los que la tabla 3 especifica en cada caso individualmente los

## ES 2 659 552 T3

componentes activos (A.1), dado el caso (B), dado el caso (C) y mezcla base de la formulación de acuerdo con la invención o formulación de comparación. Se agitó el licor de lavado así obtenido con ayuda del agitador magnético a 550 revoluciones por minuto. Se instaló el termómetro de contacto y se cubrió la olla de acero inoxidable con la tapa, con lo cual durante el ensayo no pudo evaporarse agua. Se calentó a 75 °C y se colocó la pieza inserta de plataforma en rejilla con los dos cuerpos de prueba en la olla de acero inoxidable, en lo cual se cuidó que los cuerpos de prueba estuvieran completamente sumergidos en el líquido.

Una vez terminado el ensayo se retiraron los cuerpos de prueba y se enjuagó bajo una corriente de agua destilada. Después se lavaron los cuerpos de prueba en la lavadora automática doméstica para 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 residuos.

Para la evaluación de la erosión gravimétrica se pesaron los cuerpos de ensayo secos. A continuación ocurrió la evaluación visual de los cuerpos de prueba. Para ello se valoraron las superficies de los cuerpos de prueba, respecto a corrosión en líneas (grietas en el vidrio) y corrosión de opacidad (opacidad superficial).

Las valoraciones ocurrieron de acuerdo con el siguiente esquema.

15 Corrosión en líneas:

L5: no se distinguen líneas

L4: en muy pocas zonas baja formación de líneas, fina corrosión en líneas

L3: en algunas zonas, corrosión en líneas

L2: en muchas zonas, corrosión en líneas

20 L1: corrosión en líneas fuertemente notable

Opacidad del vidrio

T5: no se distingue opacidad

T4: en muy pocas zonas, pequeña opacidad

T3: en algunas zonas, opacidades

25 T2: en varias zonas opacidades

T1: opacidad fuertemente notable sobre casi toda la superficie del vidrio

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

30 Cuando en lugar de agua, se usó agua dura con 2 ° dH para las pruebas, entonces así mismo siempre las formulaciones de acuerdo con la invención superaron a las correspondientes formulaciones de comparación, lo cual hace referencia a la inhibición de la corrosión del vidrio.

Tabla 2: resultados de las pruebas con lavadora de vajillas (marcha continua)

Ejemplo Nr.	Mezcla base: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	Pérdida de peso copa de champaña [mg]	Pérdida de peso copa de trago [mg]	Evaluación visual copa de champaña	Evaluación visual copa de trago
V-1	Base-3: 21,25	3,75	-	42,60	22,70	L1-2, T1-2	L2, T2
2	Base-3: 21,25	3,75	30 (B.2)	11	7	L3-4, T4-5	L4, T4-5
3	Base-3: 21,25	3,75	15 (B.2)	13	8	L3, T4-5	L3-4, T4-5
4	Base-2: 19,37	5,63	30 (B.2)	14	8	L3, T4-5	L3-4, T4-5
5	Base-2: 19,37	5,63	15 (B.2)	17	10	L3, T4-5	L2-3, T4-5
6	Base-1: 15,0	10,0	30 (B.2)	21	12	L2-3, T4-5	L2-3, T4
7	Base-1: 15,0	10,0	15 (B.2)	23	14	L2-3, T4	L2-3, T4
8	Base-3: 21,25	3,75	30 (B.1)	9	6	L4, T5	L4, T5
9	Base-3: 21,25	3,75	15 (B.1)	12	9	L3-4, T5	L4, T4-5

Tabla 3: Pruebas de inmersión

Ejemplo Nr.	Mezcla base: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	Pérdida de peso copa de champaña [mg]	Pérdida de peso copa de trago [mg]	Evaluación visual copa de champaña	Evaluación visual copa de trago
V-1	Base-3: 21,25	3,75	--	167	98	L2, T2	L2, T2
2	Base-3: 21,25	3,75	30 (B.5)	148	92	L2-3, T2-3	L2, T2-3
3	Base-3: 21,25	3,75	30 (B.4)	100	55	L3, T4-5	L3, T4-5
4	Base-3: 21,25	3,75	30 (B.3)	70	38	L3, T4-5	L3-4, T4-5
5	Base-3: 21,25	3,75	30 (B.2)	62	33	L3-4, T5	L4, T4-5
6	Base-3: 21,25	3,75	30 (B.1)	58	31	L3-4, T5	L4, T5
V-7	Base-3: 21,25	3,75	30 (B.6)	152	89	L2-3, T2-3	L2, T2-3
V-8	Base-3: 21,25	3,75	30 (B.7)	122	75	L2-3, T3-4	L2, T3-4
9	Base-3: 21,25	3,75	7,5 (B.1)	73	40	L2-3, T4-5	L2, T4-5
10	Base-3: 21,25	3,75	12 (B.1)	68	39	L2-3, T4-5	L2-3, T4-5
11	Base-3: 21,25	3,75	16,5 (B.1)	63	35	L3, T4-5	L3, T4-5
12	Base-3: 21,25	3,75	24 (B.1)	60	33	L3-4, T5	L4, T4-5

**REIVINDICACIONES**

1. Formulación que está libre de fosfatos y polifosfatos, que contiene
- (A) por lo menos un compuesto elegido de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos, y
- (B) por lo menos un homopolímero de etilenimina,
- 5 (C) citrato de sodio y
- (D) por lo menos un compuesto elegido de entre percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino.
2. Formulación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** se elige (B) de entre homopolímeros lineales y ramificados de etilenimina.
- 10 3. Formulación de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** exhibe un contenido de metales pesados inferior a 0,05 ppm, referido al contenido de sólidos de la formulación en cuestión.
4. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el compuesto (A) es elegido de entre metilglicindiacetato (MGDA), ácido nitrilotriacético y diacetato de ácido glutámico así como sus sales y derivados.
- 15 5. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** a temperatura ambiente es sólida.
6. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** contiene agua en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso.
7. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** contiene:
- 20 en total en el intervalo del 1 al 50 % en peso de compuesto (A),
- en total en el intervalo del 0,05 al 2 % en peso de homopolímero de etilenimina (B),
- en el intervalo del 1 al 50 % en peso de citrato de sodio (C)
- en total en el intervalo del 0,5 al 15 % en peso de compuesto (D),
- referido en cada caso al contenido de sólidos de la formulación en cuestión.
- 25 8. Uso de formulaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para el lavado de vajillas 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, los cuales pueden estar decorados o no decorados.
- 30 10. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** el lavado es un lavado con una máquina de lavado automática.
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 para bebida, jarrones de vidrio y recipientes de vidrio para la cocina.
- 35 12. Procedimiento para la fabricación de formulaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se mezclan en una o varias etapas
- (A) por lo menos un compuesto elegido de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos.
- (B) por lo menos un homopolímero de etilenimina,
- (C) citrato de sodio y
- 40 (D) por lo menos un compuesto elegido de entre percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino,
- y dado el caso otros componentes, 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.