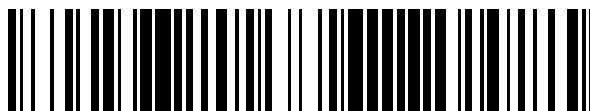


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 687**

51 Int. Cl.:

C08F 251/00 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2015** **PCT/EP2015/063130**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015** **WO15197378**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2015** **E 15729800 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 3157969**

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

30 Prioridad:

23.06.2014 EP 14173393

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

31.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TÜRK, HOLGER;
WEBER, HEIKE;
TUERKOGU, GAZI y
GARCIA MARCOS, ALEJANDRA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 670 687 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 agentes lavavajillas y su preparación

La presente invención se refiere a formulaciones que contienen

- 5 (A) al menos un compuesto, seleccionado de aminocarboxilatos,
(B) al menos un copolímero de injerto, constituido por
- (a) al menos una base de injerto, seleccionada de monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos, y cadenas laterales, que pueden obtenerse mediante injerto de
- 10 (b) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado y
(c) al menos un monómero que contiene N etilénicamente insaturado con carga permanente catiónica, y
- (C) al menos un compuesto de peróxido inorgánico, seleccionado de peroxodisulfato de sodio y percarbonato de sodio.

15 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de formulaciones de acuerdo con la invención y a su uso como o para la preparación de agentes lavavajillas, en particular de agentes lavavajillas para el lavado de la vajilla a máquina.

Los agentes lavavajillas han de cumplir todo tipo de requerimientos. Así si han de limpiar la vajilla exhaustivamente, éstos no deben presentar en el agua residual sustancias perjudiciales o potencialmente perjudiciales, deben permitir el escurrido y el secado del agua de la vajilla, las partes constituyentes de suciedad disueltas deben dispersarse o emulsionarse de manera duradera de modo que no se depositen sobre la superficie del material a lavar. Los agentes lavavajillas no deben conducir a problemas en el funcionamiento de la máquina de lavado. Finalmente no deben conducir a consecuencias estéticamente indeseadas en el artículo a limpiar. En particular no deben aparecer manchas blancas o revestimientos, que se producen debido a la presencia de cal u otras sales inorgánicas y orgánicas durante el secado de gotas de agua o mediante deposición de partes constituyentes de suciedad o sales inorgánicas se precipitan ya durante el proceso de lavado sobre el material a lavar.

25 En particular en agentes de limpieza de la vajilla a máquina modernos, los agentes de limpieza multifuncionales (por ejemplo los agentes de limpieza 3 en 1 o en general agentes de limpieza x en 1), están combinadas las funciones de limpieza, de abrillantado y de desendurecimiento del agua en una única formulación de agente de limpieza, de modo que sea superfluo para el consumidor tanto la recarga de sal (en caso de durezas del agua de 0 ° a 21 ° dH) como también la recarga de abrillantador.

30 En agentes de limpieza x en 1 se usan con frecuencia polímeros para la inhibición de revestimiento. Éstos pueden ser en agentes de limpieza que contienen fosfato por ejemplo polímeros que contienen sulfonato, que muestran en particular efectos sobre la inhibición de precipitados de fosfato de calcio. Los tensioactivos usados se seleccionan de modo que se arrastren en el ciclo de aclarado y allí proporcionen la humectación óptima y un buen resultado de aclarado. Otros polímeros adecuados son policarboxilatos tales como por ejemplo poli(ácidos acrílicos).

35 La tendencia a agentes de limpieza libres de fosfato, que deben usarse también además sin abrillantador e intercambiador de iones, requiere sin embargo nuevas soluciones. En agentes de limpieza de la vajilla libres de fosfato es la composición de las sales que se producen otra distinta a la de en agentes de limpieza que contienen fosfato, de modo que los polímeros usados hasta ahora son en muchos casos no suficientemente eficaces. En particular en lo que se refiere a la inhibición de revestimiento, aún requieren mejoras los agentes de limpieza de la vajilla libres de fosfato.

40 En el documento EP 2 138 560 A1 se divulgan copolímeros de injerto y su uso en agentes para la limpieza de superficies duras, entre otras cosas como agentes de limpieza de la vajilla. Los agentes de limpieza propuestos en el documento EP 2 138 560 A1 presentan sin embargo en algunos casos, por ejemplo como agentes de limpieza de la vajilla sobre piezas de cubertería tal como cuchillos y en particular sobre vidrio, ninguna inhibición de revestimiento suficiente. También se muestra que éstos no separan de manera suficiente por ejemplo manchas colorantes de manera persistente tal como restos de té.

45 Por tanto existía el objetivo de facilitar formulaciones que presentaran una muy buena inhibición de revestimiento - en particular en agentes libres de fosfato - en particular sobre vidrio y que fueran eficaces al mismo tiempo también contra manchas persistentes. Existía además el objetivo de facilitar un procedimiento mediante el cual pudieran prepararse formulaciones, que presentaran una muy buena inhibición de revestimiento - en particular en agentes libres de fosfato - y que fueran eficaces al mismo tiempo también contra manchas persistentes.

De manera correspondiente a esto se encontraron las formulaciones definidas anteriormente, denominadas en el contexto de la presente invención también formulaciones de acuerdo con la invención.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden ser a temperatura ambiente, o sea a 20 °C, líquidas, sólidas, en forma de pasta o en forma de gel. Preferentemente son las formulaciones de acuerdo con la invención sólidas a temperatura ambiente. Las formulaciones de acuerdo con la invención sólidas a temperatura ambiente pueden estar libres de agua o pueden contener agua, por ejemplo hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso de agua, que puede determinarse por ejemplo mediante titulación de Karl-Fischer o mediante determinación del residuo en seco a 80 °C con presión reducida. Las formulaciones de acuerdo con la invención sólidas a temperatura ambiente pueden encontrarse por ejemplo en forma de polvo, granulado o comprimidos.

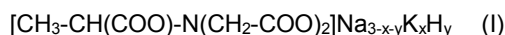
Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen

(A) al menos un compuesto, denominado de manera abreviada también compuesto (A), seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales. Preferentemente se selecciona el compuesto (A) de MGDA y sus sales, en particular sus sales de sodio.

MGDA y GLDA pueden encontrarse como racemato o como compuesto enantioméricamente puro. GLDA se selecciona preferentemente de L-GLDA o mezclas enriquecidas en enantiómeros de L-GLDA, en las que se encuentra al menos el 80 % en mol, preferentemente al menos el 90 % en mol de L-GLDA.

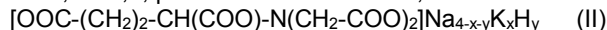
En una forma de realización de la presente invención se selecciona el compuesto (A) de MGDA racémico. En otra forma de realización de la presente invención se selecciona el compuesto (A) de L-MGDA o de mezclas de enantiómeros de L- y D-MGDA, en las que predomina L-MGDA y en las que la relación molar L/D se encuentra en el intervalo de 55:45 a 95:5, preferentemente de 60:40 a 85:15. La relación molar L/D puede determinarse por ejemplo mediante polarimetría o mediante cromatografía, preferentemente mediante HPLC con una columna quiral, por ejemplo con ciclodextrina como fase estacionaria o con una sal de amonio ópticamente activa inmovilizada sobre la columna. Por ejemplo puede usarse una sal de D-penicilamina inmovilizada.

Se usa MGDA o bien GLDA preferentemente como sal. Las sales preferentes son sales de amonio y sales de metal alcalino, prefiriéndose especialmente las sales de potasio y en particular las sales de sodio. Éstas pueden presentar por ejemplo la fórmula general (I) o bien (II):



x en el intervalo de 0,0 a 0,5, preferentemente hasta 0,25,

y en el intervalo de 0,0 a 0,5, preferentemente hasta 0,25.



x en el intervalo de 0,0 a 0,5, preferentemente hasta 0,25,

y en el intervalo de 0,0 a 0,5, preferentemente hasta 0,25.

Se prefieren muy especialmente la sal de trisodio de MGDA y la sal de tetrasodio de GLDA.

El compuesto (A) puede contener cationes en bajas cantidades, que se diferencian de iones de metal alcalino, por ejemplo Mg^{2+} , Ca^{2+} o iones de hierro, por ejemplo Fe^{2+} o Fe^{3+} . Los iones de este tipo están contenidos en muchos casos de manera condicionada por la preparación en el compuesto (A). Los cationes distintos de metal alcalino están contenidos en una forma de realización de la presente invención en el intervalo del 0,01 % al 5 % en mol, con respecto a MGDA total o bien GLDA total.

En otra forma de realización de la presente invención no están contenidas proporciones medibles de cationes, que se diferencian de iones de metal alcalino, en el compuesto (A).

En una forma de realización de la presente invención contiene el compuesto (A) bajas cantidades de una o varias impurezas que puede estar o bien pueden estar condicionados por la preparación. En el caso de MGDA puede estar contenido por ejemplo ácido propiónico, alanina o ácido láctico como impureza. Las bajas cantidades son a este respecto proporciones en el intervalo del 0,01 % al 1 % en peso, con respecto al compuesto (A). Las impurezas de este tipo se pasan por alto en el contexto de la presente invención cuando no se indique expresamente de otra manera.

En una forma de realización de la presente invención contiene la formulación de acuerdo con la invención un compuesto (A), por ejemplo solo sal de trisodio de MGDA o solo sal de tetrasodio de GLDA. A este respecto deben designarse también compuestos de fórmula (I) o bien (II) con x o y distinto de cero en cada caso como un compuesto.

En otra forma de realización de la presente invención contiene la formulación de acuerdo con la invención dos compuestos (A), por ejemplo una mezcla de sal de trisodio de MGDA y sal de tetrasodio de GLDA, por ejemplo en una relación molar en el intervalo de 1:1 a 1:10.

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen además

(B) al menos un copolímero de injerto, que se denomina en el contexto de la presente invención también

copolímero de injerto (B) y que está constituido por

- (a) al menos una base de injerto, denominada de manera abreviada base de injerto (a), que se selecciona de monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos, y cadenas laterales, que pueden obtenerse mediante injerto de
- 5 (b) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado, denominado de manera abreviada ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b), y
- (c) al menos un monómero que contiene N etilénicamente insaturado con carga permanente catiónica, denominado de manera abreviada monómero (c).

10 Los monosacáridos adecuados como base de injerto (a) puede seleccionarse por ejemplo aldopentosas, pentulosas (cetopentosas), aldohexosas y hexulosas (cetohehexosas). Las aldopentosas adecuadas son por ejemplo D-ribosa, D-xilosa y L-arabinosa. Como aldohexosas se mencionan D-glucosa, D-manosa y D-galactosa; como ejemplos de hexulosas (cetohehexosas) pueden mencionarse sobre todo D-fructosa y D-sorbosa.

En el contexto de la presente invención deben pertenecer también desoxiazúcares tal como por ejemplo L-fucosa y L-ramnosa a los monosacáridos.

15 Como ejemplos de disacáridos se mencionan por ejemplo celobiosa, lactosa, maltosa y sacarosa.

Como oligosacáridos se designan en el contexto de la presente invención hidratos de carbono con tres a diez unidades de monosacárido por molécula, por ejemplo glicanos. Como polisacáridos se designan en el contexto de la presente invención hidratos de carbono con más de diez unidades de monosacáridos por molécula. Los oligo- y polisacáridos pueden ser por ejemplo lineales, cíclicos o ramificados.

20 Como polisacáridos pueden mencionarse a modo de ejemplo biopolímeros tal como almidón y glucógeno así como celulosa, dextrano y tunicina. Además pueden mencionarse inulina como policondensado de la D-fructosa (fructano), quitina y ácido alginico. Otros ejemplos de polisacáridos son productos de degradación de almidón, por ejemplo productos que pueden obtenerse mediante degradación enzimática o la denominada degradación química de almidón. Ejemplos de la denominada degradación química de almidón son la degradación oxidativa y la hidrólisis catalizada con ácido.

25

Ejemplos preferentes de productos de degradación de almidón son maltodextrinas y jarabe de glucosa. Por maltodextrina se entiende en el contexto de la presente invención mezclas de monómeros, dímeros, oligómeros y polímeros de glucosa. Dependiendo del grado de hidrólisis se diferencia la composición porcentual. Ésta se describe mediante el equivalente de dextrosa, que en caso de maltodextrina se encuentra entre 3 y 40.

30 Preferentemente se selecciona la base de injerto (a) de polisacáridos, en particular de almidón, que preferentemente no se ha modificado químicamente. En una forma de realización de la presente invención se selecciona almidón de aquellos polisacáridos que presentan en el intervalo del 20 al 30 % en peso amilosa y en el intervalo del 70 % al 80 % amilopectina. Ejemplos son almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata y almidón de trigo.

35 En la base de injerto (a) se injertan cadenas laterales. Por molécula de copolímero de injerto (B) pueden estar injertadas preferentemente en promedio de una a diez cadenas laterales. Preferentemente está enlazada a este respecto una cadena lateral con el átomo de C anomérico de un monosacárido o con un átomo de C anomérico del extremo de cadena de un oligo- o polisacárido. El número de las cadenas laterales está limitado por el número de los átomos de C con grupos hidroxilo de la respectiva base de injerto (a) hacia arriba.

40 Ejemplos de ácidos monocarboxílicos (b) son ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} etilénicamente insaturados y sus sales de metal alcalino o de amonio, en particular las sales de potasio y las sales de sodio. Los ácidos monocarboxílicos (b) preferentes son el ácido acrílico y el ácido metacrílico así como (met)acrilato de sodio. También mezclas de ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} etilénicamente insaturados y en particular mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico son componentes (b) preferentes.

45 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos (b) son ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} etilénicamente insaturados y sus sales de monometal alcalino y en particular de dimetal alcalino o sales de amonio, en particular las sales de dipotasio y las sales de disodio, así como anhídridos de ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} etilénicamente insaturados. Los ácidos dicarboxílicos (b) preferentes son el ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico así como anhídrido maleico y anhídrido itacónico.

50 En una forma de realización contiene el copolímero de injerto (B) en al menos una cadena lateral además del monómero (c) al menos un ácido monocarboxílico (b) y al menos un ácido dicarboxílico (b). En una forma de realización preferente de la presente invención contiene el copolímero de injerto (B) en las cadenas laterales además del monómero (c) exclusivamente ácido monocarboxílico (b), sin embargo ningún ácido dicarboxílico (b) de manera polimerizada.

55 Ejemplos de monómeros (c) son compuestos que contienen N etilénicamente insaturados con carga catiónica permanente, es decir aquellos compuestos que contienen N etilénicamente insaturados, que forman sales de

amonio con aniones tales como sulfato, sulfatos de alquilo C_1 - C_4 y haluros, en particular con cloruro, y concretamente de manera independiente del valor de pH. También son adecuadas mezclas discrecionales de dos o más monómeros (c).

5 Ejemplos de monómeros (c) adecuados son los derivados cuaternizados de manera correspondiente de heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo tal como 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina, 2-alilpiridina y 4-alilpiridina así como N-vinilimidazol, por ejemplo cloruro de 1-vinil-3-metilimidazolio. Además son adecuados los derivados cuaternizados de manera correspondiente de N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas, tal como por ejemplo cloruro de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio (DADMAC).

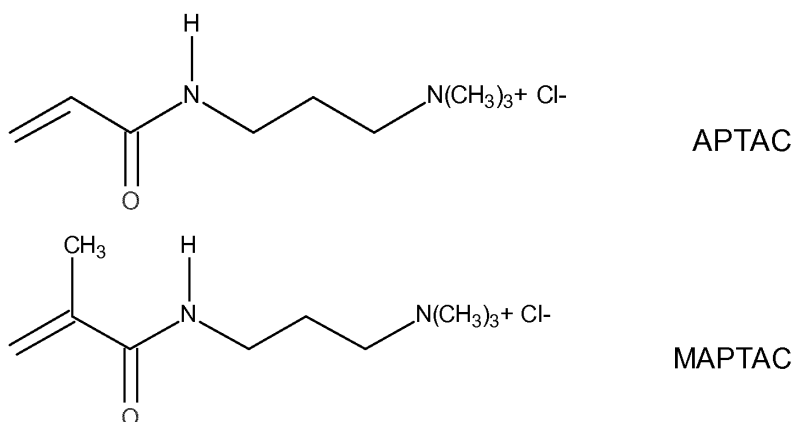
10 En una forma de realización de la presente invención se selecciona el monómero (c) de amidas etilénicamente insaturadas, cuaternizadas de manera correspondiente de ácidos mono- y dicarboxílicos con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren a este respecto aquellas diaminas, que presentan un grupo amino terciario y un grupo amino primario o secundario.

15 En otra forma de realización de la presente invención se selecciona el monómero (c) de ésteres etilénicamente insaturados, cuaternizados de manera correspondiente de ácidos mono- y dicarboxílicos con aminoalcoholes C_2 - C_{12} , que están mono- o dialquilados en el nitrógeno de amina.

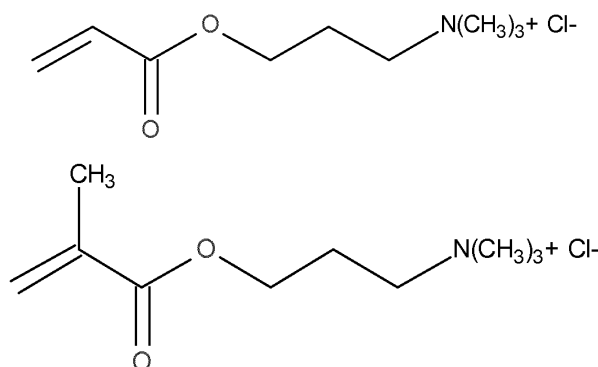
Como componente ácido de los ésteres y amidas mencionados anteriormente son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido maleico, maleato de monobutilo y mezclas de los mismos. Preferentemente se usan como componente ácido ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas.

20 Los monómeros (c) preferentes son cloruro de (met)acrilato de trialquilaminoetilo, o bien alquilsulfato y cloruro de (met)acrilato de trialquilaminopropilo o bien alquilsulfato, así como cloruro de (met)acrilamidoetiltrialquilamonio o bien alquilsulfato y cloruro de (met)acrilamidopropiltrialquilamonio o bien alquilsulfato, tratándose en el caso del respectivo resto alquilo preferentemente de metilo o etilo o mezclas de los mismos.

25 Se prefieren muy especialmente haluro de (met)acrilamidopropiltrimetilamonio, en particular cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio ("APTAC") o cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio ("MAPTAC").



30 En otra forma de realización preferente de la presente invención se selecciona el monómero (c) de haluro de (met)acrilato de trimetilamonio-alquilo C_2 - C_3 , en particular cloruro de (met)acrilato de 2-(trimetilamino)etilo y cloruro de (met)acrilato de 3-(trimetilamino)propilo.



El copolímero de injerto (B) puede contener en una o varias cadenas laterales al menos otro comonómero (d) de manera polimerizada, por ejemplo ésteres hidroxialquílicos tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo o (met)acrilato

de 3-hidroxipropilo, o ésteres de alcoholes grasos alcoxilados, o comonómeros que contienen grupos ácido sulfónico, por ejemplo ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus sales de metal alcalino.

Preferentemente contiene el copolímero de injerto (B) excepto el monómero (c) y ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b) ningún otro comonómero (d) en una o varias cadenas laterales.

- 5 En una forma de realización de la presente invención se encuentra la proporción de base de injerto (a) en el copolímero de injerto (B) en el intervalo del 40 % al 95 % en peso, preferentemente del 50 % al 90 % en peso, en cada caso con respecto a todo el copolímero de injerto (B).

- 10 En una forma de realización de la presente invención se encuentra la proporción de ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b) en el intervalo del 2 % al 40 % en peso, preferentemente del 5 % al 30 % en peso y en particular del 5 % al 25 % en peso, en cada caso con respecto a todo el copolímero de injerto (B).

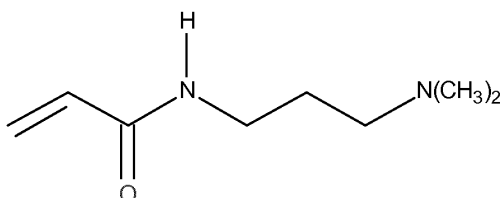
El monómero (c) o bien los monómeros (c) se encuentra o bien se encuentran en cantidades del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 5 % al 40 % en peso y de manera especialmente preferente del 5 % al 30 % en peso de manera polimerizada, en cada caso con respecto a todo el copolímero de injerto (B).

- 15 Es preferente cuando el copolímero de injerto (B) contiene más ácido monocarboxílico (b) como monómero (c) de manera polimerizada, y concretamente con respecto a las proporciones molares, por ejemplo en el intervalo de 1,1:1 a 5:1, preferentemente de 2:1 a 4:1.

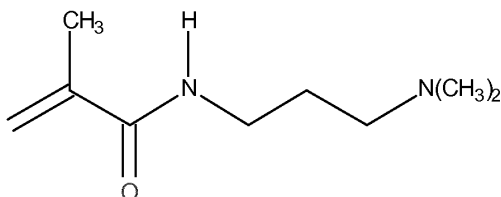
- 20 En una forma de realización de la presente invención se encuentra el peso molecular promedio (M_w) de copolímero de injerto (B) en el intervalo de 2.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 5.000 a 150.000 y en particular en el intervalo de 8.000 a 100.000 g/mol. El peso molecular promedio M_w se mide preferentemente mediante cromatografía de permeación en gel en solución acuosa de KCl/ácido fórmico.

El copolímero de injerto (B) puede obtenerse preferentemente como solución acuosa, a partir de la cual puede obtenerse éste, por ejemplo mediante secado por pulverización, granulación por pulverización o liofilización. Opcionalmente puede usarse la solución de copolímero de injerto (B) o copolímero de injerto secado (B) para la preparación de formulaciones de acuerdo con la invención.

- 25 Puede introducirse mediante polimerización el monómero (c) como tal en el copolímero de injerto (B) o puede introducirse mediante polimerización un equivalente no cuaternizado, en el caso de APTAC por ejemplo



y en el caso de MAPTAC con



- 30 y a continuación de la copolimerización puede alquilarse, por ejemplo con haluro de alquilo C_1 - C_8 o sulfato de di-alquilo C_1 - C_4 , por ejemplo con cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo.

- 35 Es preferente estabilizar el copolímero de injerto (B) mediante al menos un biocida. Ejemplos de biocidas adecuados son isotiazolinonas, por ejemplo 1,2-benzisotiazolin-3-ona ("BIT"), octilisotiazolinona ("OIT"), diclorooctilisotiazolinona ("DCOIT"), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona ("MIT") y 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-onas ("CIT"), fenoxietanol, alquilparabenos tal como metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, ácido benzoico y sus sales tal como por ejemplo benzoato de sodio, alcohol bencílico, sorbato de metal alcalino tal como por ejemplo sorbato de sodio, e hidantoínas (sustituidas) tal como por ejemplo 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína (DMDM-hidantoína). Otros ejemplos son 1,2-dibromo-2, 4-dicianobutano, butil-carbamato de yodo-2-propinilo, yodo y yodóforos.
- 40

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen además

(C) al menos un compuesto de peróxido inorgánico, que se designa en el contexto de la presente invención de manera abreviada también como peróxido (C). El peróxido (C) se selecciona de peroxodisulfato de sodio, perborato de sodio y percarbonato de sodio, prefiriéndose percarbonato de sodio.

5 El peróxido (C) puede estar libre de agua o preferentemente puede contener agua. Ejemplo de perboratos de sodio que contienen agua es $\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_2(\text{O}_2)]_2$, a veces se describe también como $\text{NaBO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ejemplo de percarbonato de sodio que contiene es $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$. De manera especialmente preferente se selecciona el peróxido (C) de percarbonatos que contienen agua.

10 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención está libre de fosfatos y polifosfatos, subsumiéndose conjuntamente hidrogenofosfatos, por ejemplo libre de fosfato de trisodio, tripolifosfato de pentasodio y metafosfato de hexasodio. Por "libre de" debe entenderse en relación con fosfatos y polifosfatos en el contexto de la presente invención que el contenido en fosfato y polifosfato se encuentra en total en el intervalo de 10 ppm al 0,2 % en peso, determinado mediante gravimetría.

15 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención está libre de aquellos compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo, en particular de compuestos de hierro. Por "libre de" debe entenderse en relación con compuestos de metales pesados en el contexto de la presente invención que el contenido en compuestos de metales pesados, que no actúan como catalizadores de blanqueo, se encuentra en total en el intervalo de 0 a 100 ppm, preferentemente de 1 a 30 ppm, determinado según el procedimiento de Leach.

20 Como "metales pesados" valen en el contexto de la presente invención todos los metales con una densidad específica de al menos 6 g/cm^3 , con la excepción de cinc y bismuto. En particular valen como metales pesados metales nobles así como hierro, cobre, plomo, estaño, níquel, cadmio y cromo.

25 En una forma de realización de la presente invención contiene la formulación de acuerdo con la invención en total en el intervalo del 1 % al 50 % en peso de compuesto (A), preferentemente del 5 % al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % al 35 % en peso;
en total en el intervalo del 0,1 % al 4 % en peso de copolímero de injerto (B), preferentemente del 0,3 % al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 1,5 % en peso, y
en el intervalo del 1 % al 20 % en peso de peróxido (C), preferentemente del 2 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 % al 12 % en peso,
30 con respecto en cada caso al contenido en sólidos de la respectiva formulación.

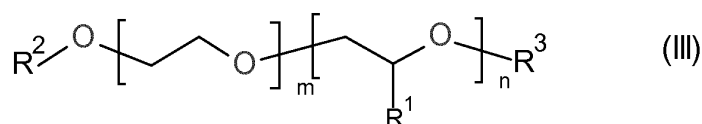
Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener una o varias otras sustancias constitutivas (D). Las sustancias constitutivas (D) son distintas del compuesto (A), copolímero de injerto (B) y peróxido (C).

35 Por ejemplo puede contener la formulación de acuerdo con la invención uno o varios agentes blanqueadores de cloro, en particular hipoclorito de sodio. Se prefiere sin embargo cuando la formulación de acuerdo con la invención no contiene agentes blanqueadores de cloro.

40 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden presentar una o varias otras sustancias constitutivas (D), por ejemplo uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios estabilizadores de enzima, uno o varios ayudantes, en particular ayudantes libres de fosfato, uno o varios coayudantes, uno o varios vehículos alcalinos, uno o varios catalizadores de blanqueo, uno o varios activadores de blanqueo, uno o varios estabilizadores de agente blanqueador, uno o varios agentes desespumantes, uno o varios inhibidores de la corrosión, una o varias sustancias soporte, aglutinantes, tampones, colorantes, una o varias sustancias aromáticas, uno o varios ácidos, uno o varios disolventes orgánicos, uno o varios coadyuvantes de preparación de comprimidos, uno o varios agentes disgregantes, también denominados agentes disgregantes de comprimidos, uno o varios agentes espesantes, o uno o varios solubilizadores.

45 Ejemplos de tensioactivos son en particular tensioactivos no iónicos así como mezclas de tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos con tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos preferentes son alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados, copolímeros de dibloque y multibloque de óxido de etileno y óxido de propileno y productos de reacción de sorbitano con óxido de etileno u óxido de propileno, alquilglucósidos y los denominados óxidos de amina.

50 Ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son compuestos de fórmula general (III)



en la que las variables se definen tal como sigue:

R^1 de manera igual o distinta se selecciona de alquilo C_1-C_{10} lineal, preferentemente etilo y de manera especialmente preferente metilo,

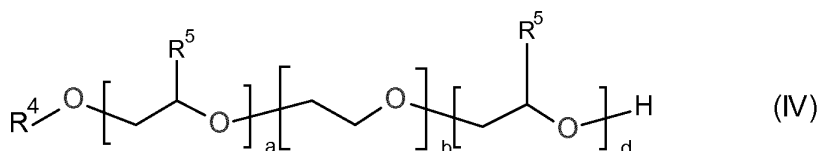
R^2 se selecciona de alquilo C_8-C_{22} , por ejemplo $n-C_8H_{17}$, $n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$, $n-C_{16}H_{33}$ o $n-C_{18}H_{37}$,

- 5 R^3 se selecciona de hidrógeno y alquilo C_1-C_{10} , metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo o iso-decilo,

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

- 10 A este respecto, en el caso de compuestos de fórmula general (III) puede tratarse de copolímeros de bloque o copolímeros estadísticos, prefiriéndose copolímeros de bloque.

Otros ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son compuestos de fórmula general (IV)



- 15 en la que las variables se definen tal como sigue:

R^4 seleccionado de alquilo C_6-C_{20} , en particular $n-C_8H_{17}$, $n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$, $n-C_{16}H_{33}$, $n-C_{18}H_{37}$.

R^5 de manera igual o distinta y se selecciona de alquilo C_1-C_4 lineal, preferentemente en cada caso de manera igual y etilo y de manera especialmente preferente metilo,

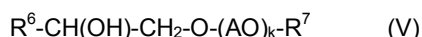
a es un número en el intervalo de 1 a 6,

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

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

A este respecto, en el caso de compuestos de fórmula general (IV) puede tratarse de copolímeros de bloque o copolímeros estadísticos, prefiriéndose copolímeros de bloque.

- 25 Otros ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados hidroxíteres mixtos de fórmula general (V)



en la que las variables se seleccionan tal como sigue:

R^6 alquilo C_4-C_{30} , ramificado o no ramificado, o alquenilo C_4-C_{30} , ramificado o no ramificado, con al menos un doble enlace C-C.

- 30 Preferentemente R^6 se selecciona de alquilo C_4-C_{30} , ramificado o no ramificado, de manera especialmente preferente alquilo C_4-C_{30} no ramificado y de manera muy especialmente preferente alquilo $n-C_{10}-C_{12}$.

R^7 alquilo C_1-C_{30} , ramificado o no ramificado, o alquenilo C_2-C_{30} , ramificado o no ramificado, con al menos un doble enlace C-C.

- 35 Preferentemente R^7 se selecciona de alquilo C_4-C_{30} , ramificado o no ramificado, de manera especialmente preferente alquilo C_6-C_{20} no ramificado y de manera muy especialmente preferente alquilo $n-C_8-C_{11}$.

k es un número en el intervalo de 1 a 100, preferentemente de 5 a 60, de manera especialmente preferente de 10 a 50 y de manera muy especialmente preferente de 20 a 40,

- 40 AO se selecciona de óxido de alquilenilo, de manera distinta o igual y se selecciona de CH_2-CH_2-O , $(CH_2)_3-O$, $(CH_2)_4-O$, $CH_2CH(CH_3)-O$, $CH(CH_3)-CH_2-O$ y $CH_2CH(n-C_3H_7)-O$. Ejemplo preferente de OA es CH_2-CH_2-O (EO).

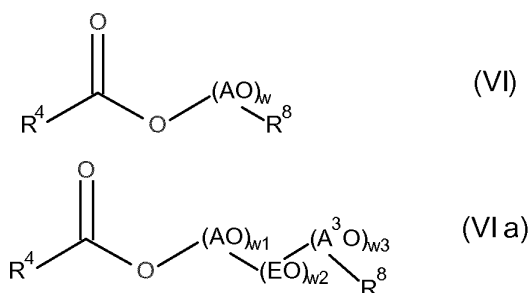
En una forma de realización de la presente invención se selecciona $(AO)_k$ de $(CH_2CH_2O)_{k1}$, seleccionándose $k1$ de números en el intervalo de 1 a 50.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona $(AO)_k$ de $-(CH_2CH_2O)_{k2}-(CH_2CH(CH_3)-O)_{k3}$ y $-(CH_2CH_2O)_{k2}-(CH(CH_3)CH_2-O)_{k3}$, pudiendo ser k_2 y k_3 iguales o distintos y seleccionándose de números en el intervalo de 1 a 30.

- 5 En una forma de realización de la presente invención se selecciona $(AO)_k$ de $-(CH_2CH_2O)_{k4}$, encontrándose k_4 en el intervalo de 10 a 50, AO es EO, y R^6 y R^7 independientemente entre sí se seleccionan de alquilo C_8-C_{14} .

En relación con la presente invención se entiende por k o bien k_1 , k_2 , k_3 y k_4 en cada caso valores promedio, prefiriéndose el promedio en número. Por tanto puede significar cada una de las variables k o bien k_1 , k_2 , k_3 o k_4 – así existentes – una fracción. Una determinada molécula puede llevar naturalmente siempre solo un número entero de unidades de AO.

- 10 Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados son compuestos de fórmula general (VI) y en particular de fórmula (VI a)



en las que

- 15 R^4 y AO se definen tal como anteriormente y EO significa óxido de etileno, o sea CH_2CH_2O , pudiendo ser el AO en la fórmula (VI) y (VI a) en cada caso igual o distinto,
 R^8 se selecciona de alquilo C_8-C_{18} , lineal o ramificado
 A^3O se selecciona de óxido de propileno y óxido de butileno,
 w es un número en el intervalo de 15 a 70, preferentemente de 30 a 50,
 w_1 y w_3 son números en el intervalo de 1 a 5 y
 w_2 es un número en el intervalo de 13 a 35.

- 25 Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de copolímeros de dibloque y multibloque, constituidos por óxido de etileno y óxido de propileno. Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de ésteres de sorbitano etoxilados o propoxilados. Igualmente son adecuados óxidos de amina o alquilglicósidos. Un resumen de otros tensioactivos no iónicos adecuados se encuentra en el documento EP-A 0 851 023 y en el documento DE-A 198 19 187.

Pueden estar contenidas también mezclas de varios tensioactivos no iónicos distintos.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos son alquil(C_8-C_{20})-sulfatos, alquil(C_8-C_{20})-sulfonatos y alquil(C_8-C_{20})-etersulfatos con de una a 6 unidades de óxido de etileno por molécula.

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

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

- 35 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo hasta el 5 % en peso de enzima, prefiriéndose del 0,1 % al 3 % en peso, en cada caso con respecto al contenido total en sólido de la formulación de acuerdo con la invención.

- 40 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios estabilizadores de enzima. Los estabilizadores de enzima sirven para la protección de enzima – especialmente durante el almacenamiento – frente a daños tal como por ejemplo inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo mediante influencias físicas, oxidación o disociación proteolítica.

- 45 Ejemplos de estabilizadores de enzima son inhibidores de proteasa reversibles, por ejemplo clorhidrato de benzamidina, bórax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre éstos sobre todo derivados con grupos aromáticos, por ejemplo ácidos fenilborónicos orto-, meta- o para-sustituidos, en particular ácido 4-formilfenilborónico, o bien las sales o ésteres de los compuestos mencionados anteriormente. También se usan para este fin péptido-aldehídos, es decir oligopéptidos con extremo C terminal reducido, en particular aquéllos de 2 a 50 monómeros. A los inhibidores de proteasa reversibles peptídicos pertenecen entre otros ovomucoide y leupeptina.

También son adecuados para ello inhibidores peptídicos reversibles, específicos para la proteasa subtilisina así como proteínas de fusión de proteasas e inhibidores peptídicos específicos.

Otros ejemplos de estabilizadores de enzima son aminoalcoholes tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y monopropanolamina, dipropanolamina y tripropanolamina y sus mezclas, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos hasta ácidos carboxílicos C_{12} , tal como ácido succínico. También son adecuados para este fin alcoxilatos de amida de ácido graso cerrados con grupos terminales. Otros ejemplos son sulfito de sodio, azúcares reductores y sulfato de potasio. Otro ejemplo de un estabilizador de enzima adecuado es sorbitol.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios ayudantes (D), en particular ayudantes libres de fosfato (D). En el contexto de la presente invención no cuenta el compuesto (A) como ayudante (D). Ejemplos de ayudantes adecuados (D) son silicatos, en particular disilicato de sodio y metasilicato de sodio, zeolitas, silicatos estratificados, en particular aquéllos de fórmula $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, además ácido cítrico y sus sales de sodio, ácido succínico y sus sales de metal alcalino, sulfonatos de ácido graso, ácido α -hidroxipropiónico, malonatos alcalinos, sulfonatos de ácido graso, alquil- y alquenildisuccinatos, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido dietilentriaminpentaacético, ácido hidroxietilendiamintriacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximiinodisuccínico, ácido etilendiamindisuccínico, ácido asparticodiacético así como sus sales, además carboximetilululina, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, almidones oxidados y ayudantes poliméricos (D), por ejemplo policarboxilatos y poli(ácido aspártico).

De manera muy especialmente preferente contienen las formulaciones de acuerdo con la invención una sal del ácido cítrico, en particular citrato de sodio. Puede usarse citrato de sodio como materia prima para las formulaciones de acuerdo con la invención en forma hidratada o libre de agua. En relación con la presente invención se entiende por citrato de sodio (D) preferentemente el dihidrato de la sal de trisodio del ácido cítrico.

Preferentemente se usa el compuesto (A) con respecto al citrato de sodio (D) en una relación en peso en el intervalo de 10: 1 a 1:10, de manera especialmente preferente asciende la relación a de 3:1 a 1:8.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo en el intervalo de en total del 5 % al 40 % en peso, preferentemente hasta el 35 % en peso otros ayudantes, en particular citrato de sodio, con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación de acuerdo con la invención.

De manera muy especialmente preferente contienen las formulaciones de acuerdo con la invención uno o varios ayudantes poliméricos (D). Por ayudantes poliméricos (D) se entiende a este respecto polímeros orgánicos, en particular policarboxilatos y poli(ácido aspártico). Los ayudantes poliméricos no tienen o solo una acción despreciable como tensioactivo.

En una forma de realización de la presente invención se seleccionan los ayudantes poliméricos (D) de policarboxilatos, por ejemplo sales de metal alcalino de homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico.

Como comonómeros son adecuados ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero adecuado es en particular poli(ácido acrílico), que presenta preferentemente un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 2000 g/mol a 40.000 g/mol, preferentemente de 2.000 g/mol a 10.000 g/mol, en particular de 3.000 g/mol a 8.000 g/mol. Son adecuados además los policarboxilatos copoliméricos, en particular aquéllos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el ayudante polimérico (D) de uno o varios copolímeros, preparados a partir de al menos un monómero del grupo que está constituido por ácidos mono- o dicarboxílicos $C_3\text{-}C_{10}$ monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico así como al menos un comonómero hidrófilo o hidrófobo, tal como se enumera a continuación.

Los monómeros hidrófobos adecuados son por ejemplo isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas tales como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno, α -olefina C_{22} , una mezcla de α -olefinas $C_{20}\text{-}C_{24}$ y poliisobuteno con en promedio de 12 a 100 átomos de C.

Los monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, así como monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alquileo. Por ejemplo se mencionan: alcohol alílico, isoprenol, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de metoxipolibutilenglicol, (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato de etoxipolietilenglicol, (met)acrilato de etoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de etoxipolibutilenglicol y (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Los polialquilenglicoles contienen a este respecto de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y sobre todo de 10 a 30 unidades de óxido alquileo.

Los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferentes son a este respecto ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como sales de los ácidos mencionados, tales como sus sales de sodio, potasio o de amonio.

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

Además pueden usarse polímeros anfóteros distintos de polímeros de injerto (B) como ayudantes poliméricos (D). Ejemplos de polímeros anfóteros son copolímeros de al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, seleccionado de ácido acrílico y ácido metacrílico, al menos una amida, seleccionada de N-alquil(C₁-C₁₀)-(met)acrilamida, acrilamida y metacrilamida, y al menos un comonómero, seleccionado de DADMAC, MAPTAC y APTAC.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo en el intervalo de en total el 10 % al 75 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso de ayudantes (D), con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación de acuerdo con la invención.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo en el intervalo de en total el 2 % al 15 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso de ayudantes poliméricos (D), con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación de acuerdo con la invención.

En una forma de realización especialmente preferente contiene la formulación de acuerdo con la invención además de polímero de injerto (B) un ayudante polimérico (D). La proporción en peso de ayudantes poliméricos (D) con respecto al copolímero de injerto (B) se encuentra entonces preferentemente en de 30:1 a 3:1.

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

Ejemplos de coayudantes son fosfonatos, por ejemplo hidroxialcanofosfonatos y aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) especialmente importante como coayudante. Se usa preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de manera neutra y la sal de tetrasodio de manera alcalina (valor de pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se tienen en cuenta preferentemente etilendiamintetra-metilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se usan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de manera neutra, por ejemplo como sal de hexasodio del EDTMP o como sal de heptasodio y octasodio del DTPMP.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios vehículos alcalinos. Los vehículos alcalinos proporcionan por ejemplo el valor de pH de al menos 9, cuando se desea un valor de pH alcalino. Son adecuados por ejemplo carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino y metasilicatos de metal alcalino. El metal alcalino preferente es respectivamente potasio, prefiriéndose especialmente sodio. De manera especialmente preferente, las formulaciones de acuerdo con la invención contienen carbonato de sodio.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo pueden seleccionarse de sales de metales de transición o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, tales como por ejemplo complejos tipo salen de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno o complejos de carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno. Pueden usarse como catalizadores de blanqueo también complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos tipo trípode que contienen nitrógeno así como complejos de amino de cobalto, hierro, cobre y rutenio.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios activadores de blanqueo, por ejemplo sales de N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de trimetilamonioacetonitrilo, N-acilimidazoles tales 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 de blanqueo adecuados son tetraacetilendiamina (TAED) y tetraacetilhexilendiamina.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios inhibidores de la corrosión. Por esto ha de entenderse en el presente caso aquellos compuestos que inhiben la corrosión de metal o vidrio. Ejemplos de inhibidores de la corrosión adecuados son triazoles, en particular benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, además derivados de fenol tales como por ejemplo hidroquinona, brencatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina o pirogalol, además polietilenimina y sales de cinc o bismuto.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención contienen inhibidores de la corrosión en total en el intervalo del 0,1 % al 1,5 % en peso con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación de acuerdo con la invención.

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

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

10 En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones de acuerdo con la invención en total en el intervalo del 0,05 % al 0,5 % en peso de desespumantes, con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación de acuerdo con la invención.

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

En una forma de realización de la presente invención contienen las formulaciones de acuerdo con la invención uno o varios disolventes orgánicos.

15 En una forma de realización de la presente invención pueden contener las formulaciones de acuerdo con la invención uno o varios disolventes orgánicos. Por ejemplo pueden seleccionarse los disolventes orgánicos de los grupos de los mono-alcoholes, dioles, trioles o bien polioles, de los éteres, ésteres y/o amidas. Se prefieren especialmente a este respecto disolventes orgánicos que sean solubles en agua, siendo disolventes "solubles en agua" en el sentido de la presente solicitud disolventes que son completamente miscibles con agua a temperatura ambiente, es decir sin vacíos de mezcla.

20 Los disolventes orgánicos, que son adecuados para formulaciones de acuerdo con la invención, se seleccionan preferentemente del grupo de alcoholes mono- o polihidroxilados, alcanolaminas o glicoléteres, que son miscibles con agua en el intervalo de concentración indicado. Preferentemente se seleccionan disolventes orgánicos de etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, 1,2-propanodiol, o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o n-butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicolmetiléter, di-etilenglicoletiléter, propilenglicolmetil-, -etil- o -propiléter, dipropilenglicolmetil-, o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilenglicol-t-butiléter así como mezclas de dos o más de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente.

25 En una forma de realización contienen las formulaciones de acuerdo con la invención uno o varios agentes disgregantes, también denominados agentes disgregantes de comprimidos. Ejemplos son almidón, polisacáridos por ejemplo dextranos, además polivinilpirrolidona reticulada y ésteres de ácidos grasos de polietilenglicolsorbitano.

30 En una forma de realización de la presente invención presentan las formulaciones de acuerdo con la invención un valor de pH en el intervalo de 5 a 14, preferentemente de 8 a 13. A este respecto, en el caso de aquellas formulaciones de acuerdo con la invención que son sólidas a temperatura ambiente, se determina el valor de pH de una solución acuosa al 1 % en peso o de la fase líquida de una suspensión acuosa al 1 % en peso.

35 Las formulaciones de acuerdo con la invención son muy adecuadas como o para la preparación de agentes lavavajillas, en particular para la limpieza de la vajilla a máquina (en inglés "automatic dishwashing" o de manera abreviada ADW). Las propias formulaciones de acuerdo con la invención y los agentes lavavajillas preparados a partir de las formulaciones de acuerdo con la invención - en particular agentes lavavajillas libres de fosfato preparados de acuerdo con la invención - presentan durante el lavado de la vajilla una muy buena inhibición de revestimiento en particular sobre el material a lavar de vidrio.

En particular son eficaces las formulaciones de acuerdo con la invención también contra manchas persistentes, por ejemplo contra manchas de té y restos de té, muy especialmente contra manchas de té y restos de té sobre porcelana.

40 Ejemplos de material a lavar de metal son cubiertos, ollas, sartenes y prensaajos, en particular piezas de cubertería tales como cuchillos, paletas para tartas y cubiertos de servir.

45 Como ejemplos de material a lavar de vidrio se mencionan a este respecto: vasos, fuentes de vidrio, vajilla de vidrio tal como por ejemplo platos de vidrio, sin embargo también objetos que presentan al menos una superficie de vidrio, que puede estar decorada o no decorada, por ejemplo jarrones de vidrio, tapaderas transparentes y recipientes de vidrio para cocinar.

Como ejemplos de material a lavar de plástico se mencionan a este respecto platos, tazas, vasos y fuentes de melamina, poliestireno y polietileno.

Como ejemplos de material a lavar de porcelana se mencionan a este respecto platos, tazas, vasos y fuentes de porcelana, blanca o coloreada, en cada caso con o sin decoración.

Otro objeto de la presente invención es por tanto el uso de formulaciones de acuerdo con la invención para el lavado de la vajilla y utensilios de cocina, y concretamente en particular para la limpieza de la vajilla a máquina, o sea para el lavado con una máquina de lavado. Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la limpieza de la vajilla a máquina usando al menos una formulación de acuerdo con la invención, en el contexto de la presente invención también denominado procedimiento de lavado de la vajilla de acuerdo con la invención. Para la realización del procedimiento de lavado de la vajilla de acuerdo con la invención puede procederse de modo que se lleva a contacto la vajilla o utensilios de cocina con una solución o suspensión acuosa, que contiene al menos una formulación de acuerdo con la invención. Tras la puesta en contacto puede dejarse actuar. A continuación se separa el baño que puede obtenerse así, se enjuaga posteriormente una o varias veces con preferentemente agua clara y se deja secar.

En una forma de realización de la presente invención se usa para la limpieza agua con una dureza en el intervalo de 1 a 30 °dH, preferentemente de 2 a 25 °dH, entendiéndose por dureza alemana en particular la suma de la dureza de magnesio y la dureza de calcio.

En una variante especial del procedimiento de lavado de la vajilla de acuerdo con la invención no se usa ni sal abrillantadora ni abrillantador separado.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de formulaciones de acuerdo con la invención, denominado en el contexto de la presente invención también procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención está caracterizado porque se mezclan entre sí al menos un compuesto (A), al menos un copolímero de injerto (B) y al menos un peróxido (C) y eventualmente una o varias otras sustancias constitutivas (D) en una o varias etapas y a continuación eventualmente se separa el agua total o parcialmente.

El compuesto (A), el copolímero de injerto (B), el peróxido (C) y otras sustancias constitutivas (D) se han descrito anteriormente.

En otra forma de realización de la presente invención se mezclan el compuesto (A), el peróxido (C) y una o varias otras sustancias constitutivas (D) en forma seca y se añade entonces una solución acuosa de copolímero de injerto (B), o bien fuera o dentro de una máquina de lavado.

En una forma de realización de la presente invención puede mezclarse, antes de que se separe el agua al menos parcialmente, con una o varias otras sustancias constitutivas (D) para la formulación de acuerdo con la invención, por ejemplo con uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios estabilizadores de enzima, uno o varios ayudantes (D), preferentemente uno o varios ayudantes libres de fosfato (D), en particular uno o varios ayudantes poliméricos (D), uno o varios co-ayudantes, uno o varios vehículos alcalinos, uno o varios ácidos, uno o varios catalizadores de blanqueo, uno o varios activadores de blanqueo, uno o varios estabilizadores de agente blanqueador, uno o varios agentes desespumantes, uno o varios inhibidores de la corrosión, una o varias sustancias soporte, con tampón o colorante.

En una forma de realización se procede de modo que se separa de la formulación de acuerdo con la invención el agua total o parcialmente, por ejemplo hasta obtener una humedad residual en el intervalo de cero al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso, evaporándose ésta, en particular mediante secado por pulverización, granulación por pulverización o compactación.

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

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

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

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden proporcionarse en una sola fase o en varias fases, como comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación, envasadas o no envasadas.

La invención se explica adicionalmente mediante ejemplos de trabajo.

Ejemplos

Observaciones generales con respecto a los ensayos para la inhibición de revestimiento

Todos los ensayos de lavado se realizaron en una máquina lavavajillas de la empresa Miele, tipo G1222 SCL. A este respecto se seleccionó el programa con 65 °C para el ciclo de lavado y 65 °C para el ciclo de aclarado. Las pruebas se realizaron con agua endurecida con una dureza de agua de 21 °dH (Ca/Mg):HCO₃ (3:1):1,35. No se añadió ningún abrillantador separado y no se regeneró el desendurecimiento de agua incorporado (intercambiador de iones) con sal regeneradora. Se dosificaron por ciclo de lavado en cada caso 18 g de la formulación de acuerdo con la

invención mencionada. Al inicio de cada ciclo de lavado se añadieron 50 g de una suciedad de carga, que estaba constituida por grasa, proteína y almidón.

5 Para la evaluación de la inhibición de revestimiento se realizaron en total 30 ensayos de lavado sucesivos con el mismo material de ensayo a lavar. Como material de ensayo a lavar sirvieron en cada ensayo de lavado cuchillos de acero inoxidable, platos de melamina azules, vasos y platos de porcelana. Entre dos ensayos de lavado se esperó en cada caso una hora, de la cual 10 min con la puerta cerrada y 50 min con la puerta abierta de la máquina lavavajillas.

10 Se dosificaron por ensayo de lavado en cada caso 18 g de la formulación de acuerdo con la invención mencionada. Al inicio de cada ensayo de lavado se añadieron además 50 g de una suciedad de carga, que estaba constituida por grasa, proteína y almidón.

Tras finalizar el 30º ensayo de lavado se examinó el material de ensayo a lavar visualmente en una cámara oscurecida con luz detrás de un diafragma perforado y se evaluó según una escala de puntuación de 1 (= fuertes residuos) a 10 (= ningún residuo) en cuanto a manchas, bandas y revestimientos a modo de película.

Observaciones generales con respecto a los ensayos para la potencia de limpieza:

15 Se procedió esencialmente tal como se ha descrito anteriormente, sin embargo se seleccionó el programa con 50 °C para el ciclo de lavado y 65 °C para el ciclo de aclarado.

20 Se colocaron en cada caso 2 fuentes de melamina DM-21 (yema de huevo), DM-93 (mancha triple de carne picada), DM-23 (1,5 x manchada de yema de huevo) (fuente: Center For Testmaterials BV 3130 AC Vlaardingen, NL) así como 2 tazas de té (ensuciadas según el procedimiento SÖFW Journal, 132, 8-2006, páginas 35-49) en las máquinas de lavado. No se añadió ningún abrillantador separado y no se regeneró el desendurecimiento de agua incorporado (intercambiador de iones) con sal regeneradora. Se dosificaron en cada caso 18 g de la formulación de acuerdo con la invención mencionada y 50 g de suciedad de carga IKW (SÖFW Journal, 132,8-2006,35-49) al inicio del ensayo de lavado en la máquina de lavado y se realizó un ensayo de lavado.

25 Tras el secado se formaron de cada fuente de melamina los valores promedio a partir de ocho mediciones de remisión (Elrepho, 460 nm). Estos valores promedio se restan de los valores de remisión de partida determinados antes del inicio de las fuentes de melamina. En la tabla están indicados valores diferenciales. Los ensayos se realizaron como determinación doble en dos máquinas de lavado distintas del tipo mencionado anteriormente.

Las tazas de té se evaluaron visualmente (escala de puntuación de 1 a 10, 1 = fuertemente ensuciada, 10 = limpia).

30 I. Preparación de copolímeros de injerto (B), de formulaciones de acuerdo con la invención y de formulaciones de comparación

Comonomeros usados:

(a.1): maltodextrina, que puede obtenerse comercialmente como Cargill C*Dry MD01910
 (a.2): jarabe de glucosa secado por pulverización, que puede obtenerse comercialmente como Cargill C*Dry GL01924
 35 (a.3): maltodextrina, que puede obtenerse comercialmente como Cargill C*Dry MD01955
 (b.1): ácido acrílico
 (c.1): cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida ("MAPTAC")
 (c.2): cloruro de 3-trimetilamonio propilacrilamida ("APTAC")

40 En el contexto de la presente solicitud son las indicaciones en % porcentaje en peso, cuando no se indique lo contrario de manera expresa.

Como biocida se usó siempre una solución al 9 % en peso de 1,2-benzoisotiazolin-3-ona en mezcla de agua-propilenglicol, que puede obtenerse comercialmente como Proxel™ XL2 Antimicrobial. Las indicaciones de cantidad son tal cual.

I.1 Preparación de un copolímero de injerto (B.1)

45 El copolímero de injerto B.1 se preparó de manera análoga al ejemplo 4 del documento EP 2 138 560 B1.

I.2 Preparación de un copolímero de injerto (B.2)

En un reactor agitador se dispusieron 220 g de maltodextrina (a.1) en 618 g de agua y se calentaron con agitación hasta 80 °C. A 80 °C se dosificaron de manera simultánea y a través de alimentaciones separadas las siguientes soluciones de la siguiente manera:

50 a) Una solución acuosa de 41,6 g (c.1) en 181 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
 b) Una solución de 9,85 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza

simultáneamente con la dosificación de (c.1).

c) Una solución de 31,7 g de ácido acrílico (b.1) y 35,2 g de solución de hidróxido de sodio (al 50 % en agua), diluida con 139 g de agua, en el intervalo de 2 horas, que comienza 2 horas tras el inicio de la dosificación de (c.1).

- 5 Tras finalizar la adición de las tres soluciones se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,73 g de peroxodisulfato de sodio en 10,0 g de agua y se agitó durante otras 2 horas a 80 °C. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 8 g de biocida. Se obtuvo una solución al 20,8 % en peso de copolímero de injerto (B.2).

I.3 Preparación de un copolímero de injerto (B.3)

- 10 En un reactor agitador se dispusieron 220 g de jarabe de glucosa secado por pulverización (a.2) en 618 g de agua y se calentaron con agitación hasta 80 °C. A 80 °C se dosificaron de manera simultánea y a través de alimentaciones separadas las siguientes soluciones de la siguiente manera:

a) Una solución acuosa de 41,6 g (c.1), en 181 g de agua, en el intervalo de 4 horas.

- 15 b) Una solución de 9,85 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de (c.1).

c) Una solución de 31,7 g de ácido acrílico (b.1) y 35,2 g de solución de hidróxido de sodio (al 50 % en agua), diluida con 139 g de agua, en el intervalo de 2 h, que comienza 2 h tras el inicio de la dosificación de (c.1).

- 20 Tras finalizar la adición de las tres soluciones se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,73 g de peroxodisulfato de sodio en 10,0 g de agua y se agitó durante otras 2 horas a 80 °C. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 8 g de biocida. Se obtuvo una solución al 19,8 % en peso de copolímero de injerto (B.3).

I.4 Preparación de un copolímero de injerto (B.4)

- 25 En un reactor agitador se dispusieron 264 g de maltodextrina (a.3) en 618 g de agua y se calentaron con agitación hasta 80 °C. A 80 °C se dosificaron de manera simultánea y a través de alimentaciones separadas las siguientes soluciones de la siguiente manera:

a) Una solución acuosa de 16,7 g (c.1), adicionalmente diluida con 156 g de agua, en el intervalo de 4 h.

- b) Una solución de 3,94 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de (c.1).

- 30 c) Una solución de 12,7 g de ácido acrílico (b.1) y 14,1 g de solución de hidróxido de sodio (al 50 % en agua), diluida con 139 g de agua, en el intervalo de 2 horas, que comienza 2 horas tras el inicio de la dosificación de (c.1).

- 35 Tras finalizar la adición de las tres soluciones se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,3 g de peroxodisulfato de sodio en 10,0 g de agua y se agitó durante otras 2 horas a 80 °C. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 8 g de biocida. Se obtuvo una solución al 21,7 % en peso de copolímero de injerto (B.4).

I.5 Preparación de un copolímero de injerto (B.5)

En un reactor agitador se dispusieron 221 g de maltodextrina (a.3) en 618 g de agua y se calentaron con agitación hasta 80 °C. A 80 °C se dosificaron de manera simultánea y a través de alimentaciones separadas las siguientes soluciones de la siguiente manera:

- 40 a) Una solución acuosa de 55,0 g (c.1) en 194 g de agua, en el intervalo de 4 horas.

b) Una solución de 9,8 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de (c.1).

c) Una solución de 18 g de ácido acrílico (b.1) y 20 g de solución de hidróxido de sodio (al 50 % en agua), diluida con 139 g de agua, en el intervalo de 2 horas, que comienza 2 horas tras el inicio de la dosificación de (c.1).

- 45 Tras finalizar la adición de las tres soluciones se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,73 g de peroxodisulfato de sodio en 10,0 g de agua y se agitó durante otras 2 horas a 80 °C. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 8 g de biocida. Se obtuvo una solución al 21,7 % en peso de copolímero de injerto (B.5).

I.6 Preparación de un copolímero de injerto (B.6)

- 50 El ensayo según I.5 se repitió, sin embargo se dosificó como solución a) una solución acuosa de 59,8 g de (c.1) en 199 g de agua y como solución c) una solución de 13,2 g de ácido acrílico (b.1) y 14,7 g de solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso, diluida con 139,2 g de agua.

Se obtuvo una solución al 21,8 % en peso de copolímero de injerto (B.6).

I.7 Preparación de un copolímero de injerto (B.7)

En un reactor agitador se dispusieron 230 g de maltodextrina (a.3) en 618 g de agua y se calentaron con agitación hasta 80 °C. A 80 °C se dosificaron de manera simultánea y a través de alimentaciones separadas las siguientes soluciones de la siguiente manera:

- 5 a) Una solución acuosa de 28,9 g (c.1) en 168 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
- b) Una solución de 9,85 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de (c.1).
- 10 c) Una solución de 44,5 g de ácido acrílico (b.1) y 49,4 g de solución de hidróxido de sodio (al 50 % en agua), diluida con 139 g de agua, en el intervalo de 2 horas, que comienza 2 horas tras el inicio de la dosificación de (c.1).

Tras finalizar la adición de las tres soluciones se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,73 g de peroxodisulfato de sodio en 10,0 g de agua y se agitó durante otras 2 horas a 80 °C. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 8 g de biocida. Se obtuvo una solución al 22,4 % en peso de copolímero de injerto (B.7).

15 I.8 Preparación de un copolímero de injerto (B.8)

En un reactor agitador se dispusieron 147 g de maltodextrina (a.3) en 618 g de agua y se calentaron con agitación hasta 80 °C. A 80 °C se dosificaron de manera simultánea y a través de alimentaciones separadas las siguientes soluciones de la siguiente manera:

- 20 a) Una solución acuosa de 83,3 g (c.1) en 222 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
- b) Una solución de 19,7 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de (c.1).
- c) Una solución de 63,5 g de ácido acrílico (b.1) y 70,5 g de solución de hidróxido de sodio (al 50 % en agua), diluida con 139 g de agua, en el intervalo de 2 horas, que comienza 2 horas tras el inicio de la dosificación de (c.1).

- 25 Tras finalizar la adición de las tres soluciones se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 1,47 g de peroxodisulfato de sodio en 10,0 g de agua y se agitó durante otras 2 horas a 80 °C. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 8 g de biocida. Se obtuvo una solución al 21,9 % en peso de copolímero de injerto (B.8).

I.9 Preparación de un copolímero de injerto (B.9)

- 30 En un reactor agitador se dispusieron 230 g de maltodextrina (a.3) en 618 g de agua y se calentaron con agitación hasta 80 °C. A 80 °C se dosificaron de manera simultánea y a través de alimentaciones separadas las siguientes soluciones de la siguiente manera:

- a) Una solución acuosa de 40,5 g (c.2) en 153 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
- 35 b) Una solución de 9,8 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de (c.2).
- c) Una solución de 32,9 g de ácido acrílico (b.1) y 36,6 g de solución de hidróxido de sodio (al 50 % en agua), diluida con 139 g de agua, en el intervalo de 2 horas, que comienza 2 horas tras el inicio de la dosificación de (c.2).

- 40 Tras finalizar la adición de las tres soluciones se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,73 g de peroxodisulfato de sodio en 10,0 g de agua y se agitó durante otras 2 horas a 80 °C. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente. Se añadieron 8 g de biocida y se obtuvo una solución al 25,2 % en peso de copolímero de injerto (B.9).

I.10 Preparación de un copolímero de injerto (B.10)

- 45 En un reactor agitador se dispusieron 237 g de maltodextrina (a.3) en 618 g de agua y se calentaron con agitación hasta 80 °C. A 80 °C se dosificaron de manera simultánea y a través de alimentaciones separadas las siguientes soluciones de la siguiente manera:

- a) Una solución acuosa de 41,6 g (c.1) en 181 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
- b) Una solución de 9,85 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de (c.1).
- 50 c) Una solución de 31,7 g de ácido acrílico (b.1) y 35,2 g de solución de hidróxido de sodio (al 50 % en agua), diluida con 139 g de agua, en el intervalo de 2 horas, que comienza 2 horas tras el inicio de la dosificación de (c.1).

Tras finalizar la adición de las tres soluciones se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,73 g de peroxodisulfato de sodio en 10,0 g de agua y se agitó durante

otras 2 horas a 80 °C. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 8 g de biocida. Se obtuvo una solución al 22,7 % en peso de copolímero de injerto (B.10).

I.11 Preparación de formulaciones de acuerdo con la invención (F.1, F.6, F.8.1-F.8.10) y de formulaciones de comparación (VF.2-V-F.5, V-F.7, V-F.9)

- 5 Se prepararon formulaciones de acuerdo con la invención F.1, F.6, F.8.1-F.8.10 y formulaciones de comparación V-F.2 a V-F.5 así como V-F.7 y V-F.9, mezclándose en seco los componentes de acuerdo con la tabla 1 – con excepción de tensioactivo 1. El tensioactivo 1 no iónico se fundió y se introdujo mediante agitación en la mezcla seca y se distribuyó debido a ello lo más homogéneamente posible. Si el copolímero de injerto (B) se encuentra como solución acuosa, entonces puede aislarse el copolímero de injerto (B) o bien mediante secado y puede añadirse de manera sólida a los otros componentes sólidos o puede añadirse de manera separada como solución en la máquina de lavado. Los componentes de las formulaciones de acuerdo con la invención F.1, F.6, F.8.1-F.8.10 y las formulaciones de comparación V-F.2 a V-F.5 así como V-F.7 y V-F.9 resultan de la tabla 1.

Tabla 1: composición de la formulación de acuerdo con la invención F.1, F.6 y F.8.1 así como de formulaciones de comparación V-F.2 a V-F.5, V-F.7 y V-F.9

Parte constituyente [g]	F.1	V-F.2	V-F.3	V-F.4	V-F.5	F.6	V-F.7	F.8.1	V-F.9	V-F.10
(A.1)	35	35	35	-	-	35	35	10	10	10
ácido cítrico como sal de trisodio dihidratada	-	-	-	35	35	-	-	35	35	35
(B.1)	1	-	1	1	1	1	-	1	-	-
ayudante polimérico (D.1)	4	5	4	4	4	-	5	9	10	9
ayudante polimérico (D.2)	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-
ayudante polimérico V-(D.3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
(C.1)	10,2	10,2	-	10,2	-	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
tensioactivo no iónico 1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
tensioactivo no iónico 2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
proteasa	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
amilasa	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TAED	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Na ₂ CO ₃	34,5	34,5	34,5	34,5	34,5	34,5	34,5	19,5	19,5	19,5
HEDP	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

Explicación:

(A.1): MGDA-Na₃, 78 % en peso, el resto es agua

(C.1): percarbonato de sodio, 2 Na₂CO₃·3H₂O₂

tensioactivo no iónico 1: n-C₈H₁₇-CH(OH)-CH₂-O-(EO)₂₂-CH(CH₃)-CH₂-O-n-C₁₀H₂₁

tensioactivo no iónico 2: n-C₁₀H₂₁-CH(OH)-CH₂-O-(EO)₄₀-n-C₁₀H₂₁

Na₂Si₂O₅: comercialmente como Britesil® H 265 LC

HEDP: sal de disodio de 1-hidroxietano-1,1-difosfonato

ayudante polimérico (D.1): poli(ácido acrílico) M_w 4.000 g/mol como sal de sodio, completamente neutralizado

ayudante polimérico (D.2): copolímero estadístico de ácido acrílico/ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico como sal de sodio, completamente neutralizado, relación de comonomeros de 70:30 (% en peso), valor K 40.

ayudante polimérico V-(D.3): copolímero alterno de ácido maleico y diisobuteno, sal de sodio, M_w 12.000 g/mol, completamente neutralizado

En la formulación de acuerdo con la invención F.8.2 se sustituyó (B.1) por una cantidad igual de (B.2), o sea 1 g. En la formulación de acuerdo con la invención F.8.3 se sustituyó (B.1) por 1 g de (B.3). En la formulación de acuerdo

con la invención F.8.4 se sustituyó (B.1) por 1 g de (B.4). Para las formulaciones de acuerdo con la invención F.8.5 a F.8.10 se aplica *mutatis mutandis*.

II. Ensayos para la inhibición de revestimiento

- 5 Por ensayo en la máquina lavavajillas se usaron en cada caso 18 g de formulación de acuerdo con la invención F.1, F.6, F.8.1 o bien una de las formulaciones de comparación V-F.2, V-F.4, V-F.7, V-F.9 o V-F.10.

Tabla 2: resultados de la formación de película

	Formación de película sobre cuchillos	Formación de película sobre vidrio	Formación de película sobre melamina
F.1	5,7	6,3	6,3
V-F.2	5,0	4,0	5,7
F.6	6,0	5,0	5,3
V-F.7	4,0	4,0	4,3
V-F.4	3,0	5,0	n.d.
F.8.1	6,3	5,0	5,0
V-F.9	6,3	4,0	4,0
V-F.10	4,3	4,0	4,3

- 10 Las formulaciones de acuerdo con la invención muestran sobre vidrio siempre al menos la puntuación 5 o mejor y por consiguiente una formación más baja que las respectivas formulaciones de comparación. De manera especialmente evidente puede observarse esto en la comparación de la formación de película sobre vidrio de F.8.1 y V-F.9 o bien V-F.10 así como de F.1 y V-F.2.

III. Ensayos para la potencia de limpieza

Por ensayo en la máquina lavavajillas se usaron en cada caso 18 g de formulación de acuerdo con la invención F.1 o bien una de las formulaciones de comparación V-F.2 a V-F.5.

- 15 El resultado de la potencia de limpieza está resumido en las siguientes tablas 3 o bien 4.

Tabla 3: resultado de potencia de limpieza de fuentes de melamina mediante diferencia de remisión

Formulación	DM-21	DM-23	DM-93
F.1	29,6	17,2	26,9
V-F.2	25,0	16,1	n.d.
V-F.3	21,1	10,8	19,1
V-F.4	19,4	12,7	24,4
V-F.5	16,1	10,8	21,8

F.1 limpia por tanto mejor las fuentes de melamina seleccionadas de las formulaciones expuestas. n.d.: no determinado.

- 20 Tabla 4: resulta de potencia de limpieza de tazas de té de porcelana

Formulación	Puntuación de té
F.1	8
V-F.3	6,25
V-F.4	5,25
V-F.5	3,5

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n que contiene
 - (A) al menos un compuesto, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y diacetato de 1cido glut1mico (GLDA) as1 como sus sales,
 - 5 (B) al menos un copol1mero de injerto, constituido por
 - (a) al menos una base de injerto, seleccionada de monosac1ridos, disac1ridos, oligosac1ridos y polisac1ridos,
 - y cadenas laterales, que pueden obtenerse mediante injerto de
 - (b) al menos un 1cido mono- o dicarbox1lico etil1nicamente insaturado y
 - 10 (c) al menos un mon3mero que contiene N etil1nicamente insaturado con carga permanente cati3nica, y
 - (C) al menos un compuesto de per3xido inorg1nico, seleccionado de peroxodisulfato de sodio, perborato de sodio y percarbonato de sodio.
2. Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 1, **caracterizada porque** est1 libre de fosfatos y polifosfatos.
3. Formulaci3n seg1n las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** se selecciona el compuesto (c) de cloruro de 15 (met)acrilamidopropiltrimetilamonio.
4. Formulaci3n seg1n una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** se selecciona el compuesto (A) de la sal de trisodio de diacetato de metilglicina (MGDA).
5. Formulaci3n seg1n una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** es s3lida a temperatura ambiente.
6. Formulaci3n seg1n una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** contiene al menos un ayudante 20 polim3rico (D).
7. Formulaci3n seg1n una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** contiene citrato de sodio.
8. Formulaci3n seg1n una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** contiene agua en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso.
9. Formulaci3n seg1n una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** contiene:
 - 25 en total, en el intervalo del 1 al 50 % en peso, compuesto (A),
 - en total, en el intervalo del 0,1 al 4 % en peso, copol1mero de injerto (B) y
 - en el intervalo del 1 % al 20 % en peso, per3xido (C),
 - con respecto en cada caso al contenido de s3lidos de la respectiva formulaci3n.
10. Uso de formulaciones seg1n una de las reivindicaciones 1 a 9 para el lavado de la vajilla y de utensilios de 30 cocina.
11. Uso de formulaciones seg1n una de las reivindicaciones 1 a 9 para el lavado de objetos que presentan al menos una superficie de vidrio, que puede estar decorada o no decorada.
12. Uso seg1n las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** en el caso del lavado se trata de un lavado con una m1quina de lavado.
13. Procedimiento para la preparaci3n de formulaciones seg1n una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado 35 porque** se mezclan entre s1 al menos un compuesto (A), al menos un copol1mero de injerto (B) y al menos un per3xido (C) y eventualmente una o varias otras sustancias constitutivas (D) en una o varias etapas y a continuaci3n se separa eventualmente agua total o parcialmente.
14. Procedimiento seg1n la reivindicaci3n 13, **caracterizado porque** se separa el agua mediante secado por 40 pulverizaci3n.