

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 303**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2014 PCT/EP2014/056312**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14161786**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2014 E 14715875 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2981600**

54 Título: **Formulaciones, su uso como agente lavavajillas y su producción**

30 Prioridad:

02.04.2013 EP 13161998

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

13.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 672 303 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 agente lavavajillas y su producción

La presente invención se refiere a formulaciones que contienen

- 5 (A) en total en el intervalo del 1 al 50 % en peso de al menos un compuesto seleccionado de ácido metilglucindiacético (MGDA), diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales,
(B) en total en el intervalo del 0,01 al 0,4 % en peso de al menos una sal de zinc, indicado como zinc,
(C) en total en el intervalo del 0,001 al 0,045 % en peso de homopolímero o copolímero de etilenimina, y
(D) dado el caso del 0,5 al 15 % en peso de blanqueante,

en cada caso con respecto al contenido en sólidos de la formulación en cuestión.

- 10 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de formulaciones de acuerdo con la invención y a su uso como o para la producción de agentes lavavajillas, en particular de agentes lavavajillas para la limpieza de la vajilla a máquina.

- 15 Los agentes lavavajillas tienen que satisfacer diversos requisitos. Así, tienen que limpiar a fondo la vajilla, no presentarán sustancias perjudiciales o potencialmente perjudiciales en las aguas de desecho, permitirán que el agua se escurra y se seque de la vajilla, y no darán lugar a problemas durante el funcionamiento de la máquina lavavajillas. Por último, no darán lugar a consecuencias estéticamente indeseadas en el artículo que va a limpiarse. Especialmente ha de mencionarse en este contexto la corrosión vítrea.

- 20 La corrosión vítrea no se realiza únicamente por efectos mecánicos, por ejemplo al rozar entre sí los vasos o por contacto mecánico de los vasos con partes de la máquina lavavajillas, sino que se favorece principalmente por influencias químicas. Por ejemplo, determinados iones pueden desprenderse del vidrio debido a la limpieza a máquina repetida, lo que modifica visualmente y por lo tanto de forma desventajosa las propiedades estéticas.

- 25 En la corrosión vítrea se observan varios efectos. Por un lado, se puede observar la formación de finas grietas microscópicas, que se hacen notar en forma de líneas. Por otro lado, en muchos casos puede observarse una turbiedad general, por ejemplo una rugosidad que hace que el vidrio en cuestión sea antiestético. Tales efectos se subdividen en total también en decoloración iridiscente, formación de estrías así como turbiedades planas y anulares.

Por el documento EP 2 118 254 es conocido que pueden emplearse sales de zinc en combinación con determinados polímeros de vinilo como inhibidores para impedir la corrosión vítrea.

- 30 El documento EP 1 721 921 A divulga detergentes que contienen poli(ácido aspártico) para el lavado de la vajilla a máquina. Pueden estar contenidas sales de zinc como aditivo.

En el documento EP 0 383 482 se propone emplear sales de zinc con un diámetro de partícula inferior a 1,7 mm, para reducir la corrosión vítrea.

En el documento WO 03/104370 se propone emplear silicatos estratificados que contienen zinc para evitar la corrosión vítrea.

- 35 Por los documentos US 5.981.456 y WO 99/05248 son conocidos numerosos agentes lavavajillas a los que pueden añadirse sales de zinc o sales de bismuto para proteger la cubertería frente al deslustre o la corrosión.

Por el documento WO 2002/64719 se conoce que pueden emplearse determinados copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados en agentes lavavajillas.

- 40 Por el documento WO 2010/020765 son conocidos agentes lavavajillas que contienen polietilenimina. Los agentes lavavajillas de este tipo pueden contener fosfato o estar libres de fosfato. Se les atribuye una buena inhibición de la corrosión vítrea. Se desaconsejan los agentes lavavajillas que contienen zinc y bismuto.

En cambio, la corrosión vítrea, en particular la corrosión lineal y la opacidad, no se retardan o impiden aún suficientemente en muchos casos.

- 45 Es decir, existía el objetivo de proporcionar formulaciones que sean adecuadas como o para la producción de agentes lavavajillas y que eviten las desventajas conocidas por el estado de la técnica e inhiban o al menos reduzcan de manera especialmente buena la corrosión vítrea. Existía además el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de formulaciones que sean adecuadas como o para la producción de agentes lavavajillas y que eviten las desventajas conocidas por el estado de la técnica. Existía además el objetivo de proporcionar usos de formulaciones.
- 50

Por consiguiente, se descubrieron las formulaciones definidas al principio, denominadas de forma abreviada también

formulaciones de acuerdo con la invención.

Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen (A) en total en el intervalo del 1 al 50 % en peso de al menos un compuesto seleccionado de ácido metilglucindiacético (MGDA), diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales, en el contexto de la presente invención denominado de forma abreviada también compuesto (A).

- 5 El compuesto (A) puede encontrarse como ácido libre o preferentemente en forma parcial o completamente neutralizada, es decir, como sal. Como contraiones se tienen en cuenta por ejemplo cationes inorgánicos, por ejemplo amonio o álcalis, de manera especialmente preferente Na^+ , K^+ , o cationes orgánicos, preferentemente amonio sustituido con uno o varios restos orgánicos, en particular trietanolamonio, N,N-dietanolamonio, N-monoalquil C_1 - C_4 -dietanolamonio, por ejemplo N-metil-dietanolamonio o N-n-butildietanolamonio, y N,N-di-alquil C_1 - C_4 -etanolamonio.

En una forma de realización de la presente invención, el compuesto (A) se selecciona de diacetato de metilglucina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como preferentemente sus sales, en particular sus sales de sodio. Se prefiere especialmente diacetato de ácido glutámico (GLDA), la sal de tetrasodio de GLDA, diacetato de metilglucina así como la sal de trisodio de MGDA.

- 15 A este respecto, los aminoácidos subyacentes alanina o ácido glutámico pueden seleccionarse de L-aminoácidos, R-aminoácidos y mezclas enantioméricas de aminoácidos, por ejemplo los racematos.

- Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen en total en el intervalo del 0,01 al 0,4 % en peso de al menos una sal de zinc (B). Las sales de zinc (B) pueden seleccionarse de sales de zinc solubles en agua y no solubles en agua. A este respecto, en el contexto de la presente invención se denominan no solubles en agua 20 aquellas sales de zinc (B) que en agua destilada a 25 °C presentan una solubilidad de 0,1 g/l o inferior. Las sales de zinc (B), que presentan una mayor solubilidad en agua, se denominan por consiguiente en el contexto de la presente invención sales de zinc solubles en agua.

A este respecto, el porcentaje de sal de zinc se indica como zinc o iones zinc. De esta manera puede calcularse el porcentaje del contraión.

- 25 En una forma de realización de la presente invención, la sal de zinc (B) se selecciona de benzoato de zinc, gluconato de zinc, lactato de zinc, formiato de zinc, ZnCl_2 , ZnSO_4 , acetato de zinc, citrato de zinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ y galato de zinc, se prefieren ZnCl_2 , ZnSO_4 , acetato de zinc, citrato de zinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ y galato de zinc.

- En otra forma de realización de la presente invención, la sal de zinc (B) se selecciona de ZnO , $\text{ZnO}\cdot\text{ac.}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y ZnCO_3 . Se prefiere $\text{ZnO}\cdot\text{ac.}$

- En una forma de realización de la presente invención, la sal de zinc (B) se selecciona de óxidos de zinc con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 10 nm a 100 μm .

- El catión en la sal de zinc (B) pueden encontrarse complejado, por ejemplo con ligandos de amoniaco o ligandos de agua, y en particular puede encontrarse hidratado. Para simplificar la escritura, en el contexto de la presente invención se omiten por regla general los ligandos cuando son ligandos de agua.

- En función de cómo se ajusta el valor de pH de la mezcla de acuerdo con la invención, puede convertirse la sal de zinc (B). De este modo es por ejemplo posible que para la producción de la formulación de acuerdo con la invención se emplee acetato de zinc o ZnCl_2 , en cambio, este se convierte, a un valor de pH de 8 o 9 en un entorno acuoso en ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o $\text{ZnO}\cdot\text{ac.}$, que puede encontrarse en forma complejada o no complejada.

- 40 La sal de zinc (B) se encuentra en las formulaciones de acuerdo con la invención de este tipo, que son sólidas a temperatura ambiente, preferentemente en forma de partículas, que tienen por ejemplo un diámetro medio (promedio en número) en el intervalo de 10 nm a 100 μm , preferentemente de 100 nm a 5 μm , determinado por ejemplo mediante dispersión de rayos X.

- La sal de zinc (B) se encuentra en tales formulaciones de acuerdo con la invención, que son líquidas a temperatura ambiente, en forma disuelta o en forma sólida o en forma coloidal.

- La formulación de acuerdo con la invención contiene además en total del 0,001 al 0,045 % en peso (C) de al menos un copolímero o preferentemente de al menos un homopolímero de etilenimina, denominado conjuntamente de forma abreviada también polietilenimina (C).

- 50 Por copolímeros de la etilenimina se entienden en el contexto de la presente invención también copolímeros de etilenimina (aziridina) con uno o varios homólogos superiores de la etilenimina, tales como propilenimina (2-metilaziridina), 1- o 2-butilenimina (2-etilaziridina o 2,3-dimetilaziridina), por ejemplo con en total del 0,01 al 75 % en moles de uno o varios homólogos de etilenimina, con respecto al porcentaje de etilenimina. Se prefieren sin embargo aquellos copolímeros que contienen incorporados por polimerización solo etilenimina y en el intervalo del 0,01 al 5 % en moles de homólogo de la etilenimina, y en particular homopolímeros de la etilenimina.

En una forma de realización de la presente invención, los copolímeros de la etilenimina (C) se seleccionan de copolímeros de injerto de la etilenimina (C). Los copolímeros de injerto de este tipo se denominan en el contexto de la presente invención también como copolímeros de injerto de etilenimina (C). Los copolímeros de injerto de etilenimina (C) pueden estar reticulados o no reticulados.

5 En una forma de realización de la presente invención, los copolímeros de injerto de etilenimina (C) se seleccionan de aquellos polímeros que pueden obtenerse mediante injerto de poliamidoaminas con etilenimina. Preferentemente los copolímeros de injerto de etilenimina (C) se componen del 10 al 90 % en peso de poliamidoamina como base de injerto y del 90 al 10 % en peso de etilenimina como base de injerto, en cada caso con respecto al copolímero de injerto de etilenimina (C).

10 Las poliamidoaminas pueden obtenerse por ejemplo mediante condensación de polialquilenpoliaminas en forma pura, como mezcla entre sí o en mezcla con diaminas.

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

15 Diaminas adecuadas son por ejemplo 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, isoforondiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,4-bis-(3-aminopropil)piperazina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina y α,ω -diaminocompuestos de polialquilenóxido.

20 En otra forma de realización de la presente invención, los copolímeros de injerto de etilenimina (C) se seleccionan de aquellos polímeros que pueden producirse mediante injerto de polivinilaminas como base de injerto con etilenimina u oligómeros de la etilenimina, por ejemplo dímeros o trímeros de la etilenimina. Preferentemente los copolímeros de injerto de etilenimina (C) están formados por del 10 al 90 % en peso de polivinilamina como base de injerto y del 90 al 10 % en peso de etilenimina como base de injerto, en cada caso con respecto al copolímero de injerto de etilenimina (C).

25 Preferentemente, como componente de la formulación de acuerdo con la invención se selecciona sin embargo al menos una polietilenimina (C) en forma de un homopolímero, preferentemente no reticulado.

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

30 En una forma de realización de la presente invención, la polietilenimina (C) presenta un peso molecular medio M_w en el intervalo de 500 a 1.000.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 600 a 75.000 g/mol, de manera especialmente preferente en el intervalo de 800 a 25.000 g/mol, que puede determinarse por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

35 En una forma de realización de la presente invención, las polietileniminas (C) de polietileniminas altamente ramificadas. Las polietileniminas altamente ramificadas (C) se caracterizan por su alto grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB). El grado de ramificación puede determinarse por ejemplo mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C , preferentemente en D_2O , y se define tal como sigue:

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

40 correspondiendo D (dendrítico) al porcentaje de grupos amino terciarios, correspondiendo L (lineal) al porcentaje de grupos amino secundarios y correspondiendo T (terminal) al porcentaje de grupos amino primarios.

Como polietileniminas altamente ramificadas (C) son válidas en el marco de la presente invención polietileniminas (C) con DB en el intervalo del 0,1 al 0,95, preferentemente del 0,25 al 0,90 de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,30 al 0,80 % y de manera muy especialmente preferente al menos el 0,5.

45 Como polietileniminas dendríticas (C) son válidas en el marco de la presente invención polietileniminas (C) con una construcción estructural y molecularmente unitaria.

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

50 De acuerdo con una forma de realización particular de la presente invención, en el caso de la polietilenimina (C) se trata de polietileniminas altamente ramificadas (homopolímeros) con un peso molecular medio M_n de 500 g/mol a 125.000 g/mol, preferentemente de 750 g/mol a 100.000 g/mol, que se seleccionan de dendrímeros.

En otra forma de realización particular de la presente invención, en el caso de la polietilenimina (C) se trata de polietilenimina lineal o esencialmente lineal (homopolímeros) con un peso molecular medio M_w en el intervalo de 600

a 75.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 800 a 25.000 g/mol.

5 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones de acuerdo con la invención contienen en total en el intervalo del 1 al 50 % en peso de compuesto (A), preferentemente del 10 al 40 % en peso, en total en el intervalo del 0,01 al 0,4 % en peso de sal de zinc (B), preferentemente del 0,05 al 0,2 % en peso, calculado como Zn, y en total del 0,001 al 0,045 % en peso de homopolímero o copolímero de etilenimina (C), preferentemente del 0,01 al 0,04 % en peso, dado el caso en total del 0,5 al 15 % en peso de blanqueante (D), en cada caso con respecto al contenido en sólidos de la formulación en cuestión.

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

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

15 Sin desear dar preferencia a una teoría determinada, es posible que en las formulaciones de acuerdo con la invención la sal de zinc (B) pueda encontrarse en forma complejada por polietilenimina (C).

20 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención está libre de fosfatos y polifosfatos, estando comprendidos hidrogenofosfatos, por ejemplo libres de fosfato de trisodio, tripolifosfato de pentasodio y metafosfato de hexasodio. Por "libre de" se entenderá en relación con los 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 por gravimetría.

25 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención está libre de aquellos compuestos de metal pesado que no actúan como catalizadores del blanqueo, en particular de compuestos del hierro y del bismuto. Por "libre de" se entenderá en relación con los compuestos de metal pesado en el contexto de la presente invención que el contenido en compuestos de metal pesado, que no actúan como catalizadores del blanqueo, se encuentra en total en el intervalo de 0 a 100 ppm, preferentemente de 1 a 30 ppm, determinado según el método de Leach.

Como "metales pesados" son válidos en el contexto de la presente invención todos los metales con una densidad específica de al menos 6 g/cm^3 , pero no el zinc. En particular son válidos como metales pesados los metales nobles así como bismuto, hierro, cobre, plomo, estaño, níquel, cadmio y cromo.

30 Preferentemente, la formulación de acuerdo con la invención no contiene porcentajes medibles de compuestos de bismuto, es decir por ejemplo inferiores a 1 ppm.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención contiene uno o varios blanqueantes (D), por ejemplo uno o varios blanqueantes de oxígeno o uno o varios blanqueantes que contienen cloro.

35 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo del 0,5 al 15 % en peso de blanqueante (D).

40 Ejemplos de blanqueantes de oxígeno adecuados son 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, peróxido de hidrógeno, persulfatos, perácidos orgánicos tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido peroxi- α -naftoico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido perbenzoico, ácido peroxiláurico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico, en cada caso como ácido libre o como sal de metal alcalino, en particular como sal de sodio, además sulfonilperoxiácidos y peroxiácidos catiónicos.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo en el intervalo del 0,5 al 15 % en peso de blanqueantes de oxígeno.

45 Blanqueantes que contienen cloro adecuados son por ejemplo 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-N-clorosulfamida, cloramina T, cloramina B, hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de magnesio, hipoclorito de calcio, dicloroisocianurato de potasio y cloroisocianurato de sodio.

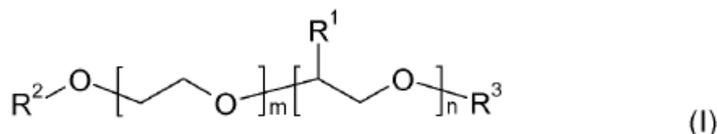
Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo en el intervalo del 3 al 10 % en peso de blanqueante que contiene cloro.

50 En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención puede presentar otras sustancias contenidas (E), por ejemplo uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios adyuvantes, en particular adyuvantes libres de fósforo, uno o varios coadyuvantes, uno o varios portadores de álcali, uno o varios catalizadores del blanqueo, uno o varios activadores del blanqueo, uno o varios estabilizadores blanqueantes, uno o varios antiespumantes, uno o varios inhibidores de la corrosión, una o varias sustancias

estructurales, tampones, colorantes, una o varias sustancias olorosas, uno o varios disolventes orgánicos, uno o varios agentes auxiliares de formación de comprimidos, uno o varios agentes disgregantes, uno o varios espesantes, o uno o varios promotores de solubilidad.

5 Ejemplos de tensioactivos son en particular tensioactivos no iónicos así como mezclas de tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos con tensioactivos no iónicos. Tensioactivos no iónicos preferidos son alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados, copolímeros di- y 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 aminóxidos.

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



10

en la que las variables se definen tal como sigue:

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

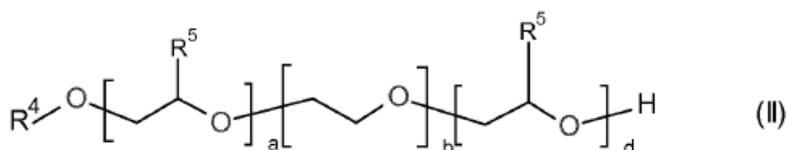
R^2 se selecciona de alquilo C_8 - C_{22} , por ejemplo n - C_8H_{17} , n - $C_{10}F_{21}$, n - $C_{12}H_{25}$, n - $C_{14}H_{29}$, n - $C_{16}H_{33}$ o n - $C_{18}H_{37}$,

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

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

20 A este respecto, en el caso de los compuestos de fórmula general (I) puede tratarse de copolímeros de bloque o copolímeros estadísticos, preferentemente son copolímeros de bloque.

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



25 en la que las variables se definen tal como sigue:

R^5 son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo C_1 - C_4 lineal, preferentemente en cada caso iguales y etilo y de manera especialmente preferente metilo,

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

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

30 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 los compuestos de fórmula general (II) puede tratarse de copolímeros de bloque o copolímeros estadísticos, preferentemente son copolímeros de bloque.

Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos son compuestos de fórmula general (III)

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 principalmente de 10 a 30 unidades de óxido de alquileo.

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

Monómeros que contienen grupos fosfonato especialmente preferidos son el ácido vinilfosfónico y sus sales.

Además, pueden emplearse también polímeros anfóteros como adyuvantes.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener por ejemplo en el intervalo de en total del 10 al 50 % en peso, preferentemente al 20 % en peso de adyuvantes, con respecto al contenido en sólidos de la formulación en cuestión.

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

Ejemplos de coadyuvantes son fosfonatos, por ejemplo hidroxialcanofosfonatos y aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es de particular importancia como coadyuvante el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se emplea preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de forma neutra y la sal de tetrasodio reacciona de forma alcalina (valor de pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se tienen en cuenta preferentemente etilendiamintetrametilfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametilfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Estos se emplean preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de forma neutra, por ejemplo como sal de hexasodio del EDTMP o como sal de hepta- y octasodio del DTPMP.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios portadores de álcali. Los portadores de álcali proporcionan por ejemplo el valor de pH de al menos 9, 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. Un metal alcalino preferido es en cada caso potasio, se prefiere especialmente sodio.

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

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios activadores del 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 del blanqueo adecuados son tetraacetiletildiamina (TAED) y tetraacetilhexilendiamina.

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

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

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

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

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

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

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

Otro objeto de la presente invención es el uso de formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina de vajilla y utensilios de cocina. Como utensilios de cocina pueden mencionarse en el contexto de la presente invención por ejemplo cazuelas, sartenes, cacerolas, además objetos de metal tales como por ejemplo espumaderas, espátulas y prensas de ajo.

- 15

Se prefiere el uso de formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina de objetos, que presentan al menos una superficie de vidrio, que puede estar decorada o no decorada. A este respecto, por una superficie de vidrio en el contexto de la presente invención se entiende que el objeto en cuestión presenta al menos una pieza de vidrio, que entra en contacto con el aire ambiente y puede ensuciarse al usarse el objeto. De este modo, en el caso de los objetos en cuestión se trata de aquellos que son esencialmente de vidrio tales como vasos para beber o fuentes de vidrio. En cambio, puede tratarse también por ejemplo de tapaderas que presentan componentes individuales de otro material, por ejemplo tapaderas de cazuelas con borde y asa de metal. La superficie de vidrio puede estar decorada, por ejemplo tintada o impresa, o no decorada.

- 20

Por el término "vidrio" se abarca cualquier vidrio, por ejemplo vidrio con plomo y en particular vidrio al sodio y a la cal, vidrio de cristal y vidrios de borosilicato.

- 25

Preferentemente en el caso de la limpieza a máquina se trata de un lavado con una máquina lavavajillas (en inglés: "automatic dishwashing").

En una forma de realización de la presente invención se emplea al menos una formulación de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina de vasos para beber, jarrones de cristal y recipientes de vidrio para cocinar.

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

Si se emplean formulaciones de acuerdo con la invención para la limpieza a máquina, entonces se observa también, con la limpieza a máquina repetida de objetos, que presentan al menos una superficie de vidrio, solo una baja tendencia a la corrosión vítrea, concretamente en sí cuando se limpian objetos, que presentan al menos una superficie de vidrio, junto con cubiertos o vajilla muy sucios. Además, es claramente menos dañino emplear la formulación de acuerdo con la invención para limpiar vidrio junto con objetos de metal, por ejemplo junto con cazuelas, sartenes o prensas de ajos.

- 35

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de formulaciones de acuerdo con la invención, denominado de forma abreviada también procedimiento de producción de acuerdo con la invención. Para llevar a cabo el procedimiento de producción de acuerdo con la invención puede procederse por ejemplo de modo que

- 40

- (A) se mezclan al menos un compuesto seleccionado de MGDA, GLDA así como sus sales,
- (B) al menos una sal de zinc,
- (C) al menos un homopolímero o copolímero de etilenimina

- 45 y dado el caso blanqueante (D) y/o sustancias contenidas adicionales (E) en una o varias etapas entre sí en presencia de agua, por ejemplo se agitan, y a continuación se elimina el agua, en concreto por completo o al menos en parte. A este respecto se emplea compuesto (A), sal de zinc (B), polietilenimina (C) y dado el caso blanqueante (D) y/o sustancias contenidas adicionales (E) preferentemente en las relaciones de cantidades descritas anteriormente.

- 50 Compuesto (A), sal de zinc (B) y polietilenimina (C) así como blanqueante (D) y sustancia(s) contenida(s) adicional(es) (E) son tal como se define anteriormente.

En una forma de realización de la presente invención se puede mezclar, antes de retirarse el agua al menos en parte, con una o varias sustancias contenidas (E) para la formulación de acuerdo con la invención, por ejemplo con

uno o varios tensioactivos, una o varias enzimas, uno o varios adyuvantes, en particular adyuvante libre de fósforo, uno o varios coadyuvantes, uno o varios portadores de álcali, uno o varios catalizadores del blanqueo, uno o varios activadores del blanqueo, uno o varios estabilizadores blanqueantes, uno o varios antiespumantes, uno o varios inhibidores de la corrosión, una o varias sustancias estructurales, con tampón o colorante.

- 5 En una forma de realización se procede de modo que el agua se elimina totalmente o en parte, por ejemplo hasta una humedad residual en el intervalo de cero al 5 % en peso de formulación de acuerdo con la invención, evaporándose, en particular mediante secado por pulverización, granulación por pulverización o compactación.

En otra forma de realización de la presente invención se mezcla en primer lugar

- 10 (A) al menos un compuesto seleccionado de MGDA, GLDA así como sus sales, y
(C) al menos un homopolímero o copolímero de etilenimina

en presencia de agua, se elimina entonces el agua, con concreto por completo o al menos en parte, y se mezcla entonces con sal de zinc (B), con o sin agua, y dado el caso con uno o varios blanqueantes (D) o con una o varias sustancias contenidas (E).

- 15 En una forma de realización de la presente invención se elimina el agua, totalmente o en parte, a una presión en el intervalo de 0,3 a 2 bar.

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

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

- 20 Las formulaciones de limpieza de acuerdo con la invención pueden proporcionarse en forma líquida o sólida, en una o varias fases, como comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación, embaladas o no embaladas. El contenido en agua de formulaciones líquidas puede variar del 35 al 90 % de agua.

La invención se ilustra mediante ejemplos de trabajo.

- 25 Datos generales: Se prestó atención a que después de la primera limpieza de las probetas en la máquina lavavajillas doméstica hasta el pesaje y valoración visual de los vasos se cogieron las probetas solo con guantes de algodón limpios, para que el peso o la impresión visual de las probetas no se falsee.

En el contexto de la presente invención % y ppm designan siempre el % en peso o ppm en peso, cuando no se indica expresamente lo contrario, y en el caso de formulaciones de acuerdo con la invención se refiere al contenido en sólidos total.

- 30 I. Producción de formulaciones de acuerdo con la invención

I.1 Producción de mezclas de base

En primer lugar se produjeron mezclas de base que contenían las sustancias empleadas de acuerdo con la Tabla 1. Las sustancias empleadas se mezclaron en seco.

- 35 Tabla 1: Mezclas de base para ensayos con formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones comparativas

	Base 1	Base 2	Base 3
Proteasa	2,5	2,5	2,5
Amilasa	1	1	1
n-C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₉ OH	5	5	5
Poli(ácido acrílico) M _w 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 ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2
Na ₂ CO ₃	19,5	19,5	19,5
Citrato dihidrato de sodio	0	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5

Nota: Todos los datos de cantidades en g.
Abreviaturas:
MGDA: ácido metilglicindiacético como sal de trisodio
TAED: N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina
HEDP: sal de disodio del ácido hidroxietano-(1,1-difosfónico)

I.2 Producción de formulaciones de acuerdo con la invención

En un vaso de precipitados de 100 ml se dispusieron 20 ml de agua destilada y se añadieron sucesivamente con agitación:

sal de zinc (B.1) o (B.2) de acuerdo con la Tabla 2 (o 3)

5 polietilenimina (C.1), (C.2) o (C.3) de acuerdo con la Tabla 2 (o 3)

se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación se disolvió sal de trisodio de MGDA (A.1), en 30 ml de agua, de acuerdo con la Tabla 2 (o 3). Se obtuvo una solución clara transparente. Se evaporó el agua. Después se añadió la mezcla de base de acuerdo con la Tabla 2 (o 3) y se mezcló en seco.

10 Se obtuvieron formulaciones de acuerdo con la invención que se sometieron a prueba de acuerdo con la Tabla 2 (o 3).

Para la producción de formulaciones comparativas se procedió de forma análoga, se omitió sin embargo la sal de zinc (B) o la polietilenimina (C) o ambas.

15 Cuando en la prueba, los lavavajillas con marcha continua (o en la prueba de inmersión) se dosificaron los porcentajes correspondientes de mezcla de base separados de la solución acuosa de (A.1), (B) o (C), se obtuvieron los mismos resultados que cuando se sometió a prueba la formulación secada con las mismas cantidades de principios activos. Es decir, no depende del orden de la dosificación.

(B.1): $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$. Los datos de cantidades son con respecto a zinc.

(B.2): ZnO. Los datos de cantidades son con respecto a zinc.

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

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

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

II. Uso de formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones comparativas para la limpieza a máquina de vasos

El examen de formulaciones de acuerdo con la invención y formulaciones comparativas tuvo lugar tal como sigue.

25 II.1 Método de ensayo de máquina lavavajillas con marcha continua

Máquina lavavajillas: Miele G 1222 SCL

Programa: 65 °C (con prelavado)

Artículos que van a lavarse: 3 copas de champán "GILDE", 3 vasos de licor, "INTERMEZZO"

30 Para la limpieza se ordenaron los vasos en la cesta para la vajilla superior de la máquina de lavado. Como agente lavavajilla se emplea en cada caso 18 g de formulación de acuerdo con la invención o formulación comparativa de acuerdo con la Tabla 2, especificando la Tabla 2 los componentes activos (A.1), dado el caso (B), dado el caso (C) y la mezcla de base de la formulación de acuerdo con la invención en cada caso individualmente. Se lavó a una temperatura de aclarado de 65 °C. La dureza del agua se encontraba en cada caso en el intervalo de cero a 2 °dH. Se lavó en cada caso 50 ciclos de lavado, es decir, se dejó discurrir el programa 50 x. La evaluación tuvo lugar por gravimetría y visualmente después de 50 ciclos de lavado. El peso de los vasos se determinó antes del comienzo 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. Además de la evaluación gravimétrica se dio una valoración visual del material que va a lavarse después de 100 ciclos en una cámara oscurecida bajo la luz detrás de un diafragma perforado con el uso de una escala de notas de 1 (muy malo) a 5 (muy bueno). A este respecto se determinaron en cada caso notas para la

35

40 corrosión superficial / opacidad o corrosión lineal.

II.2 Método de ensayo, prueba de inmersión

Aparato:

Cazuela de acero fino (volumen aprox. 6 litros) con tapadera con orificio para termómetro de contacto
pieza insertada de fondo de rejilla con soporte para la cazuela de acero fino

45 agitador magnético con barras agitadoras, termómetro de contacto, tapones de caucho con orificio

Condiciones de ensayo:

temperatura: 75 °C

tiempo: 72 horas

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

50 Como probetas se emplearon respectivamente una copa de champán y una copa de licor de la empresa Libbey

(NL), Material: vidrios de cal-sosa.

Realización del ensayo:

5 En primer lugar se lavaron con el fin del pretratamiento las probetas en una máquina lavavajillas doméstica (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 posibles suciedades. Se secaron las probetas, se determinó su peso y se fijaron sobre la pieza insertada de fondo de rejilla.

10 Se llenó la cazuela de acero fino con 5,5 litros de agua y se agregaron 18 g de formulación de acuerdo con la invención o formulación comparativa, especificando la Tabla 3 los componentes activos (A.1), dado el caso (B), dado el caso (C) y la mezcla de base de formulación de acuerdo con la invención o formulación comparativa en cada caso individualmente. Se agitó el baño limpiador así obtenido con ayuda del agitador magnético a 550 revoluciones por minuto. Se instaló el termómetro de contacto y se cubrió la cazuela de acero fino con la tapadera, para que durante el ensayo no pudiera evaporarse agua. Se calentó hasta 75 °C y se empleó la pieza insertada de fondo de rejilla con las dos probetas en la cazuela de acero fino, presentándose atención a que las probetas se sumergen por completo en el líquido.

15 Después de finalizar el ensayo, se sacaron las probetas y se aclararon bajo agua destilada que fluye. Después se lavaron las probetas en la máquina lavavajillas doméstica con una formulación que se componía de 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, de nuevo con el programa de 55 °C, para eliminar posibles depósitos.

20 Para la valoración de la erosión gravimétrica se pesaron las probetas secas. A continuación tuvo lugar la valoración visual de las probetas. En este sentido se valoró la superficie de las probetas en cuanto a la corrosión lineal (estrías vítreas) y corrosión por turbiedad (opacidad de tipo plano).

Las valoraciones tuvieron lugar según el siguiente esquema.

Corrosión lineal:

25 L5: no se aprecia línea alguna
 L4: pequeña formación de líneas en muy pocas zonas, corrosión lineal fina
 L3: corrosión lineal en algunas zonas
 L2: corrosión lineal en varias zonas
 L1: corrosión lineal muy marcada

Opacidad del vidrio

30 L5: no se aprecia opacidad alguna
 L4: pequeña opacidad en muy pocas zonas
 L3: opacidades en algunas zonas
 L2: opacidades en varias zonas
 L1: opacidad muy marcada a lo largo de casi toda la superficie de vidrio

35 Durante la evaluación se permitían también notas intermedias (por ejemplo L3-4).

Cuando en lugar de agua se empleó agua dura con 2 ° dH para las pruebas, de modo que las formulaciones de acuerdo con la invención eran asimismo siempre superiores a las formulaciones comparativas correspondientes, lo que se refiere a la inhibición de la corrosión vítrea.

II.3 Resultados

40 Los resultados están resumidos en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2: Resultados de las pruebas con máquina lavavajillas (marcha continua)

Ejemplo	Mezcla de base: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Pérdida de peso Copa de champán [mg]	Pérdida de peso Vaso de licor [mg]	Valoración visual Copa de champán	Valoración visual Vaso de licor
V-D3.1	Base 3: 16,2	1,8	---	---	75	45	L1, T2	L1, T1-2
V-D3.2	Base 3: 16,2	1,8	36	---	50	30	L1, T3	L1, T3
V-D1.1	Base 1: 9,9	8,1	---	---	82	53	L1, T1-2	L1, T1-2
V-D1.2	Base 1: 9,9	8,1	36	---	65	41	L1, T2-3	L1, T2-3
V-D1.3	Base 1: 9,9	8,1	---	7,5	36	19	L2-3, T3-4	L2-3, T4
D1.4	Base 1: 9,9	8,1	3,6	7,5	21	11	L3, T4	L3-4, T4-5
D1.5	Base 1: 9,9	8,1	9	7,5	17	8	L3-4, T4-5	L4, T4-5
D1.6	Base 1: 9,9	8,1	18	7,5	16	7	L4, T4-5	L4-5, T5
V-D3.3	Base 3: 16,2	1,8	---	1,7	34	16	L2-3, T3-4	L2-3, T3-4
D3.4	Base 3: 16,2	1,8	18	1,7	16	8	L4, T4-5	L4, T4-5
D3.5	Base 3: 16,2	1,8	36	1,7	12	7	L4, T4-5	L4-5, T5

Tabla 3: Pruebas de inmersión

Ejemplo	Mezcla de base, [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Pérdida de peso Copa de champán [mg]	Pérdida de peso Vaso de licor [mg]	Valoración visual Copa de champán	Valoración visual Vaso de licor
V-1.3.1	Base 3: 15,3	2,7	---	---	180	95	L1-2, T2	L2, T2
V-1.3.2	Base 3: 15,3	2,7	36	---	155	77	L2, T2-3	L2-3, T2-3
V-1.3.3	Base 3: 15,3	2,7	---	2,7	80	43	L3, T3-4	L3, T4
I.3.4	Base 3: 15,3	2,7	18	2,7	50	27	L4, T4-5	L3-4, T5
I.3.5	Base 3: 15,3	2,7	36	2,7	45	23	L4, T4-5	L4, T5

REIVINDICACIONES

1. Formulación, que contiene

- 5 (A) en total en el intervalo del 1 al 50 % en peso de al menos un compuesto seleccionado de ácido metilglicindiacético (MGDA), diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales,
 (B) en total en el intervalo del 0,01 al 0,4 % en peso de al menos una sal de zinc, indicada como zinc,
 (C) en total en el intervalo del 0,001 al 0,045 % en peso de homopolímero o copolímero de etilenimina,
 (D) dado el caso del 0,5 al 15 % en peso de blanqueante,

en cada caso con respecto al contenido de sólidos de la formulación en cuestión.

2. Formulación según la reivindicación 1, **caracterizada porque** está libre de fosfatos y polifosfatos.

10 3. Formulación según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** (C) se selecciona de homopolímeros de etilenimina, lineal o ramificada, y copolímeros de injerto de la etilenimina.

4. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la sal de zinc se selecciona de $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, acetato de zinc, citrato de zinc, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ y galato de zinc.

5. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** es sólida a temperatura ambiente.

15 6. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** contiene agua en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso.

7. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** contiene del 0,5 al 15 % en peso de blanqueante (D), seleccionado de blanqueantes de oxígeno y blanqueantes que contienen cloro.

20 8. Uso de formulaciones según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la limpieza a máquina de vajilla y utensilios de cocina.

9. Uso de formulaciones según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la limpieza a máquina de objetos que presentan al menos una superficie de vidrio, que puede estar decorada o no decorada.

10. Uso según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** la limpieza a máquina es un lavado o una limpieza con un lavavajillas.

25 11. Uso según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** al menos una formulación según una de las reivindicaciones 1 a 7 se emplea para la limpieza a máquina de vasos para beber, jarrones de cristal y recipientes de vidrio para cocinar.

12. Procedimiento para la preparación de formulaciones según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se mezclan

- 30 (A) al menos un compuesto seleccionado de ácido metilglicindiacético (MGDA), diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales de metal alcalino,
 (B) al menos una sal de zinc,
 (C) al menos un homopolímero o un copolímero de etilenimina
 35 (D) y dado el caso al menos un blanqueante seleccionado de blanqueantes de oxígeno y blanqueantes que contienen cloro,

y dado el caso otras sustancias contenidas en una o varias etapas entre sí en presencia de agua y a continuación se elimina el agua.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el agua se elimina mediante secado por pulverización, granulación por pulverización o compactación.