

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 370**

51 Int. Cl.:

C07C 227/18 (2006.01)

C07C 227/36 (2006.01)

C07C 229/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2015 PCT/EP2015/063134**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15197379**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2015 E 15727682 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3157901**

54 Título: **Formulaciones, su preparación y uso y componentes adecuados**

30 Prioridad:

23.06.2014 EP 14173388

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

14.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TÜRK, HOLGER;
WEBER, HEIKE y
TUERKOGU, GAZI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 672 370 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).

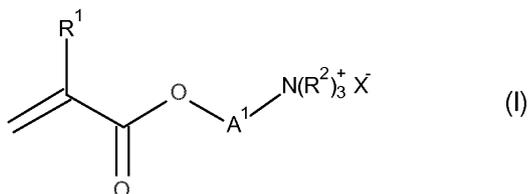
DESCRIPCIÓN

Formulaciones, su preparación y uso y componentes adecuados

La presente solicitud se refiere a formulaciones que contienen

- 5 (A) al menos un compuesto, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales,
 (B) al menos un copolímero de injerto, constituido por

- (a) al menos una base de injerto, seleccionada de monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos no iónicos,
 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 compuesto de fórmula general (I),

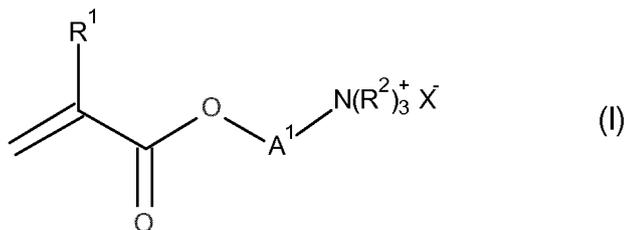


en la que las variables son tal como se define a continuación:

- 15 R¹ se selecciona de metilo e hidrógeno,
 A¹ se selecciona de alquileo C₂-C₄,
 R² son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo C₁-C₄,
 X- se selecciona de haluro, mono-alquil(C₁-C₄)-sulfato y sulfato.

Además se refiere la presente solicitud a usos de las formulaciones de acuerdo con la invención y a un procedimiento para su preparación. Además se refiere la presente invención a copolímeros de injerto, que están constituidos por

- 20 (a) al menos una base de injerto, seleccionada de monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos no iónicos,
 y cadenas laterales que pueden obtenerse mediante injerto de
 25 (b) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado y
 (c) al menos un compuesto de fórmula general (I),



en la que las variables son tal como se define a continuación:

- 30 R¹ se selecciona de metilo e hidrógeno,
 A¹ se selecciona de alquileo C₂-C₄,
 R² son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo C₁-C₄,
 X- se selecciona de haluro, mono-alquil(C₁-C₄)-sulfato y sulfato.

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.

5 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.

10 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).

15 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.

20 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 no 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.

25 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. 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. Existía finalmente el objetivo de facilitar componentes adecuados para formulaciones de este tipo.

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.

30 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.

40 En otra forma de realización son líquidas las formulaciones de acuerdo con la invención a 20 °C. Las formulaciones de acuerdo con la invención líquidas a 20 °C pueden contener del 30 % al 80 % en peso de agua, preferentemente del 40 % al 80 % en peso. También en tales formas de realización puede determinarse el contenido en agua mediante determinación del residuo seco a 80 °C a presión reducida. Las formulaciones de acuerdo con la invención líquidas a temperatura ambiente pueden encontrarse por ejemplo en forma de gel.

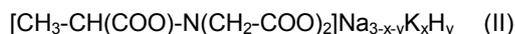
Las formulaciones de acuerdo con la invención contienen

(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.

45 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.

50 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 (II) o bien (III):



- 5 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.

10 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 sólo sal de trisodio de MGDA o sólo sal de tetrasodio de GLDA. A este respecto deben designarse también compuestos de fórmula (II) o bien (III) 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

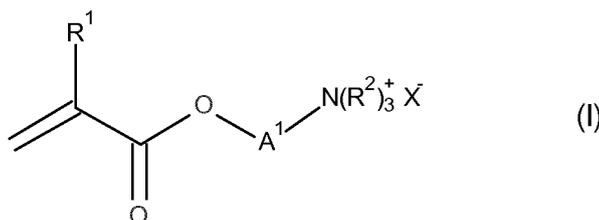
(B) al menos un copolímero de injerto, que se denomina en el contexto de la presente invención también copolímero de injerto (B) o copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B) y que está constituido por

35 (a) al menos una base de injerto, denominada de manera abreviada base de injerto (a), que se selecciona de monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos no iónicos,

y cadenas laterales que pueden obtenerse mediante injerto de

(b) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado, denominado de manera abreviada ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b), y

40 (c) al menos un compuesto de fórmula general (I), denominado de manera abreviada monómero (c) o compuesto (I),



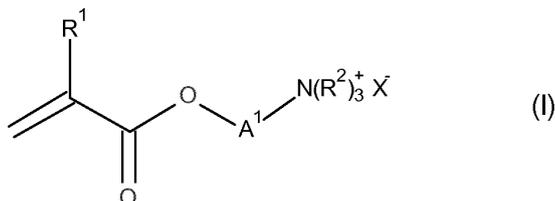
en la que las variables son tal como se define a continuación:

R^1 se selecciona de metilo e hidrógeno,

A¹ se selecciona de alquileo C₂-C₄,
 R² son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo C₁-C₄,
 X- se selecciona de haluro, mono-alquil(C₁-C₄)-sulfato y sulfato.

- 5 Los monosacáridos no iónicos adecuados como base de injerto (a) pueden seleccionarse por ejemplo de 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 no iónicos.
- 10 Como ejemplos de disacáridos no iónicos se mencionan por ejemplo celobiosa, lactosa, maltosa y sacarosa.
- Como oligosacáridos no iónicos se designan en el contexto de la presente invención hidratos de carbono no iónicos con tres a diez unidades de monosacárido no iónico por molécula, por ejemplo glicanos. Como polisacáridos no iónicos se designan en el contexto de la presente invención hidratos de carbono no iónicos con más de diez unidades de monosacáridos no iónicos por molécula. Los oligo- y polisacáridos no iónicos pueden ser por ejemplo
- 15 lineales, cíclicos o ramificados.
- Como polisacáridos no iónicos pueden mencionarse a modo de ejemplo biopolímeros tal como almidón y glucógeno así como celulosa y dextrano. Además pueden mencionarse inulina como policondensado de la D-fructosa (fructano) y quitina. Otros ejemplos de polisacáridos no iónicos son productos de degradación de almidón no iónicos, por ejemplo productos que pueden obtenerse mediante degradación enzimática o la denominada degradación química
- 20 de almidón. Un ejemplo de la denominada degradación química de almidón es la hidrólisis catalizada con ácido.
- Ejemplos preferentes de productos de degradación de almidón no iónicos son maltodextrinas. 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.
- 25 Preferentemente se selecciona la base de injerto (a) de polisacáridos no iónicos, en particular de almidón, que preferentemente no se ha modificado químicamente, por ejemplo cuyos grupos hidroxilo preferentemente ni se han esterificado ni se han eterificado. En una forma de realización de la presente invención se selecciona almidón de aquellos polisacáridos no iónicos 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.
- 30 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.
- 35 Ejemplos de ácidos monocarboxílicos (b) son ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ 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 C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados y en particular mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico son componentes (b) preferentes.
- 40 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos (b) son ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ 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 C₄-C₁₀ etilénicamente insaturados. Los ácidos dicarboxílicos (b) preferentes son el ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico así como anhídrido maleico y anhídrido itacónico.
- 45 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.
- 50

Los monómeros (c) son compuestos que contienen N etilénicamente insaturados con carga catiónica permanente.



en la que las variables son tal como se define a continuación:

R¹ se selecciona de metilo e hidrógeno,

5 A¹ se selecciona de alquileo C₂-C₄, por ejemplo -CH₂-CH₂-, CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, prefiriéndose -CH₂-CH₂- y -(CH₂)₃-,

10 R² son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, preferentemente son al menos dos R² iguales y en cada caso metilo, y el tercer grupo R² es etilo, n-propilo o n-butilo, o dos R² son iguales y en cada caso etilo, y el tercer grupo R² es metilo, n-propilo o n-butilo. De manera especialmente preferente son los tres R² en cada caso iguales y se seleccionan de metilo.

15 X⁻ se selecciona de haluro, por ejemplo yoduro, bromuro y en particular cloruro, además de mono-alquil(C₁-C₄)sulfato y sulfato. Ejemplos de mono-alquil(C₁-C₄)sulfato son metilsulfato, etilsulfato, iso-propilsulfato y n-butilsulfato, preferentemente son metilsulfato y etilsulfato. Cuando se selecciona X⁻ como sulfato, entonces X⁻ representa medio equivalente de sulfato.

En una forma de realización preferente de la presente invención se seleccionan las variables en el monómero (c) tal como sigue:

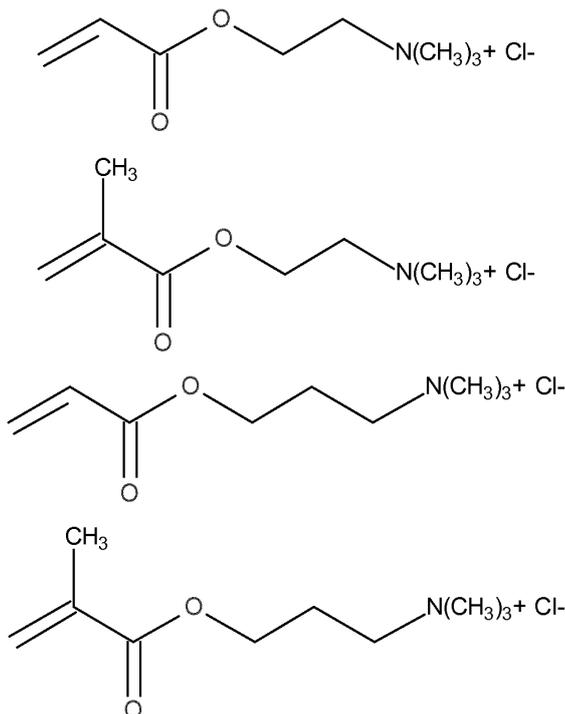
R¹ es hidrógeno o metilo,

R² son iguales y en cada caso metilo,

20 A¹ es CH₂CH₂, y

X⁻ es cloruro.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el monómero (c) de



25

El copolímero de injerto (B) puede contener en una o varias cadenas laterales al menos otro comonomero (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 comonomeros que contienen grupos ácido sulfónico, por ejemplo ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus sales de metal alcalino.

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

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).

- 15 El monómero o bien los monómeros del tipo (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).

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.

- 25 El copolímero de injerto (B) puede obtenerse preferentemente como solución acuosa, a partir de la cual puede aislarse 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.

- 30 Es preferente estabilizar el copolímero de injerto (B) mediante al menos un biocida. Ejemplos de biocidas adecuados son isotiazolinonas, por ejemplo 1,2-benzoisotiazolin-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, sorbatos de metal alcalino tal como por ejemplo sorbato de sodio e hidantoínas eventualmente 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.

- 35 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.

- 40 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.

- 45 Como "metales pesados" valen en el contexto de la presente invención todos los metales con una densidad específica de al menos 6 g/cm³, 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.

- 50 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, con respecto en cada caso al contenido en sólidos de la respectiva formulación de acuerdo con la invención.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden estar libres de agentes blanqueadores, por ejemplo libre de compuestos de peróxido inorgánicos o agentes blanqueadores de cloro tal como hipoclorito de sodio. Por libre de compuestos de peróxido inorgánicos o agentes blanqueadores de cloro debe entenderse a este respecto que las formulaciones de acuerdo con la invención de este tipo contienen en total el 0,01 % en peso o menos de compuesto de peróxido inorgánico y agentes blanqueadores de cloro, con respecto a en cada caso el contenido en sólidos de la respectiva formulación de acuerdo con la invención.

En otra forma de realización de la presente invención contiene la formulación de acuerdo con la invención

(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.

El peróxido (C) puede estar libre de agua o preferentemente puede contener agua. Ejemplos 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 agua 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.

Preferentemente contiene la formulación de acuerdo con la invención en el intervalo del 1 % al 20 % en peso de peróxido (C), preferentemente del 2 % al 12 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 % al 12 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación.

Las formulaciones de acuerdo con la invención que contienen al menos un peróxido (C) son preferentemente sólidas a temperatura ambiente.

En otra forma de realización contiene la formulación de acuerdo con la invención

(C) al menos un agente blanqueador que contiene cloro, que se designa en el contexto de la presente invención de manera abreviada también como agente blanqueador de cloro (C). En el caso de agentes blanqueadores de cloro (C) se trata preferentemente de hipoclorito de sodio.

Las formulaciones de acuerdo con la invención que contienen agentes blanqueadores de cloro (C) son preferentemente líquidas a temperatura ambiente.

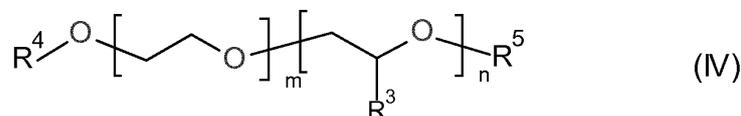
Preferentemente contiene la formulación de acuerdo con la invención en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso agente blanqueador de cloro (C), preferentemente del 0,5 % al 12 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 12 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación líquida.

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) o bien agente blanqueador de cloro (C).

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 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, tampones, colorantes, una o varias sustancias aromáticas, uno o varios agentes espesantes, uno o varios disolventes orgánicos, uno o varios coadyuvantes de preparación de comprimidos, uno o varios agentes disgregantes, también denominados agentes disgregantes de comprimidos, o uno o varios solubilizadores.

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.

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



en la que las variables se definen tal como sigue:

R³ de manera igual o distinta se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ lineal, preferentemente etilo y de manera especialmente preferente metilo,

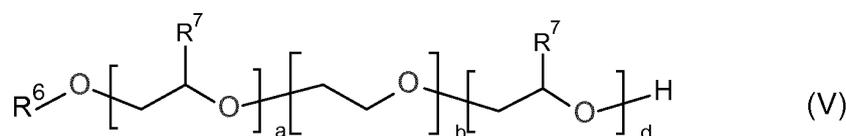
R⁴ se selecciona de alquilo C₈-C₂₂, por ejemplo n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃ o n-C₁₈H₃₇,

5 R⁵ se selecciona de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀, 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 (IV) 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 (V)



en la que las variables se definen tal como sigue:

15 R⁶ seleccionado de alquilo C₆-C₂₀, en particular n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃, n-C₁₈H₃₇,

R⁷ de manera igual o distinta y se selecciona de alquilo C₁-C₄ lineal, preferentemente en cada caso de manera igual y etilo y de manera especialmente preferente metilo,

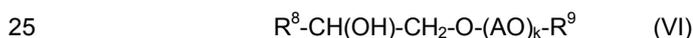
a es un número en el intervalo de 1 a 6,

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

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

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

Otros ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son hidroxiéteres mixtos de fórmula general (VI)



en la que las variables se seleccionan tal como sigue:

R⁸ alquilo C₄-C₃₀, ramificado o no ramificado, o alqueno C₄-C₃₀, ramificado o no ramificado, con al menos un doble enlace C-C.

30 Preferentemente R⁸ se selecciona de alquilo C₄-C₃₀, ramificado o no ramificado, de manera especialmente preferente alquilo C₄-C₃₀ no ramificado y de manera muy especialmente preferente alquilo n-C₁₀-C₁₂.

R⁹ alquilo C₁-C₃₀, ramificado o no ramificado, o alqueno C₂-C₃₀, ramificado o no ramificado, con al menos un doble enlace C-C.

Preferentemente R⁹ se selecciona de alquilo C₄-C₃₀, ramificado o no ramificado, de manera especialmente preferente alquilo C₆-C₂₀ no ramificado y de manera muy especialmente preferente alquilo n-C₈-C₁₁.

35 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,

AO se selecciona de óxido de alqueno, de manera distinta o igual y se selecciona de CH₂-CH₂-O, (CH₂)₃-O, (CH₂)₄-O, CH₂CH(CH₃)-O, CH(CH₃)-CH₂-O- y CH₂CH(n-C₃H₇)-O. Ejemplo preferente de AO es CH₂-CH₂-O (EO).

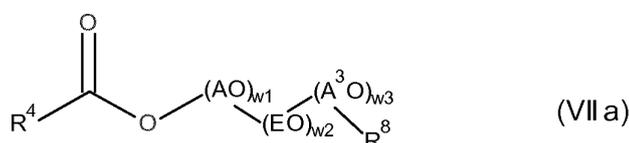
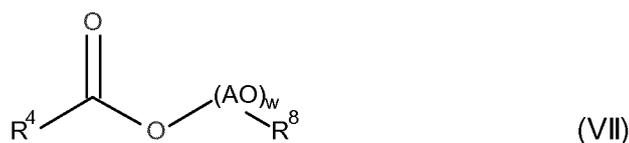
40 En una forma de realización de la presente invención se selecciona (AO)_k de (CH₂CH₂O)_k, seleccionándose k de números en el intervalo de 1 a 50.

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^8 y R^9 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 sólo un número entero de unidades de AO.

10 Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados son compuestos de fórmula general (VII) y en particular de fórmula (VII 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 (VII) y (VII 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, esterases, 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 los 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.

5 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 C₁₂, tal como ácido succínico. También son estabilizadores de enzima adecuados alcoxilatos de amida de ácido graso cerrados con grupos terminales.

Otros ejemplos de estabilizadores de enzima son sulfito de sodio, azúcares reductores y sulfato de potasio. Otro ejemplo de un estabilizador de enzima adecuado es sorbitol.

10 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 α -Na₂Si₂O₅, β -Na₂Si₂O₅ y δ -Na₂Si₂O₅, 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 15 nitrilotriacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido dietilentriaminpentaacético, ácido hidroxietilendiamintriacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximi-aminodisuccínico, 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).

20 De manera muy especialmente preferente contienen las formulaciones de acuerdo con la invención una sal del ácido cítrico, en particular citrato de sodio, también citrato de sodio (D). En relación con la presente invención se entiende por esto 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.

25 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 total de la respectiva formulación de acuerdo con la invención.

30 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 sólo 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.

35 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 40 metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

45 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 C₃-C₁₀ 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-icoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno, α -olefina C₂₂, una mezcla de α -olefinas C₂₀-C₂₄ y poliisobuteno con en promedio de 12 a 100 átomos de C.

50 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 55 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-hidroxi-propanosulfónico, 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 anteriormente, por ejemplo 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 uno o varios 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 DAD-MAC, MAP-TAC 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.
- 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 trípede 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-metil-morfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de trimetilamonioacetoni-trilo, N-acilimididas tales como por ejemplo N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o nitrilquats (sales de trimetilamonioacetoni-trilo).
- Otros ejemplos de activadores de blanqueo adecuados son tetraacetiletildiamina (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. Ejemplos de inhibidores de la corrosión adecuados son triazoles, en particular benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, además derivados de fenol tales como por ejemplo hidroquinona, brenzcatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina o pirogalol, además polietilenimina y sales de bismuto o cinc.

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 agentes 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.

15 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.

En una forma de realización de la presente invención contienen aquellas formulaciones de acuerdo con la invención que son líquidas a temperatura ambiente, uno o varios espesantes.

20 Para conseguir la viscosidad deseada de la respectiva formulación de acuerdo con la invención, se añade a las formulaciones de acuerdo con la invención en forma de gel preferentemente uno o varios agentes espesantes, resultado especialmente ventajoso cuando la respectiva formulación de acuerdo con la invención contiene agente espesante en el intervalo del 0,1 al 8 % en peso, preferentemente del 0,2 al 6 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,2 al 4 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la respectiva formulación de acuerdo con la invención.

25 Como agente espesante pueden seleccionarse polímeros que proceden de la naturaleza o sustancias naturales modificadas o agentes espesantes sintéticos.

Como ejemplos de polímeros que proceden de la naturaleza, que son adecuados como agentes espesantes en el contexto de la presente invención, pueden mencionarse : agar-agar, carragenano, traganto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de semilla de algarrobo, almidón, dextrinas, goma xantana, gelatina y caseína.

30 Ejemplos de agentes espesantes del grupo de las sustancias naturales modificadas pueden seleccionarse por ejemplo del grupo de los almidones modificados y celulosas. A modo de ejemplo se mencionan carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroxietilcelulosa y hidroxipropilcelulosa así como éter de harina de semilla.

35 Los agentes espesantes sintéticos se seleccionan de poli(ácidos (met)acrílicos) parcialmente reticulados, poliuretanos modificados de manera hidrófoba (espesante HEUR) y copolímeros de poli(ácido (met)acrílico) esterificados con etoxilatos de alcoholes grasos (espesante HASE).

Un agente espesante usado de manera especialmente preferente es goma xantana.

40 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.

45 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-etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilenglicol-t-butiléter así como mezclas de dos o más de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente.

50 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.

- 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
- 5 preparados a partir de formulaciones 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.
- 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.
- 10 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.
- 15 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.
- 20 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.
- 25 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 eventualmente una o varias otras sustancias constitutivas (D) y eventualmente peróxido (C) o bien agente blanqueador de cloro (C) en una o varias etapas y a continuación eventualmente se separa el agua total o parcialmente.
- 35 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), una o varias otras sustancias constitutivas (D) y eventualmente peróxido (C) 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.
- 45 En otra forma de realización de la presente invención se mezclan el compuesto (A), el copolímero de injerto (B) y una o varias otras sustancias constitutivas (D) y eventualmente peróxido (C) o bien agente blanqueador de cloro (C) en forma seca y se comprime la mezcla así obtenida para obtener cuerpos moldeados, en particular para obtener comprimidos.
- 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 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.
- 50
- 55

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.

- 5 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.

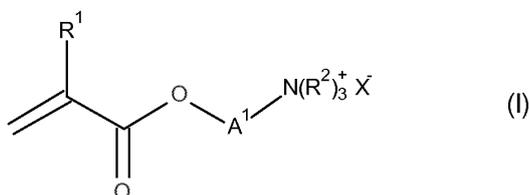
- 10 En otra forma de realización no se separa el agua. En lugar de eso puede añadirse agua adicional. De manera especialmente preferente se añade además un agente espesante. De este modo pueden obtenerse formulaciones líquidas de acuerdo con la invención. A temperatura ambiente pueden encontrarse las formulaciones de acuerdo con la invención líquidas por ejemplo en forma de gel.

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

- 15 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden proporcionarse líquidas o sólidas, en una sola fase o en varias fases, como comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación, por ejemplo como las denominadas bolsitas, envasadas o no envasadas.

- 20 Otro objeto de la presente invención son copolímeros de injerto, de nominados en el contexto de la presente invención también de manera abreviada copolímero de injerto (B) o copolímero de injerto de acuerdo con la invención. Los copolímeros de injerto de acuerdo con la invención están constituidos por

- (a) al menos una base de injerto, seleccionada de monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos no iónicos, y cadenas laterales que pueden obtenerse mediante injerto de
 25 (b) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado y
 (c) al menos un compuesto de fórmula general (I),



en la que las variables son tal como se define a continuación:

- 30 R^1 se selecciona de metilo e hidrógeno,
 A^1 se selecciona de alquileo $\text{C}_2\text{-C}_4$,
 R^2 son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,
 X^- se selecciona de haluro, mono-alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)-sulfato y sulfato.

Ejemplos de mono-alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)-sulfato son metilsulfato, etilsulfato, iso-propilsulfato y n-butilsulfato, preferentemente son metilsulfato y etilsulfato. Cuando se selecciona X^- como sulfato, entonces X^- representa medio equivalente de sulfato.

- 35 A este respecto se definen las variables tal como sigue:

R^1 se selecciona de metilo e hidrógeno,

A^1 se selecciona de alquileo $\text{C}_2\text{-C}_4$, por ejemplo $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, prefiriéndose $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ y $-(\text{CH}_2)_3-$,

- 40 R^2 son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, preferentemente son al menos dos R^2 iguales y en cada caso metilo, y el tercer grupo R^2 es etilo, n-propilo o n-butilo, o dos R^2 son iguales y en cada caso etilo, y el tercer grupo R^2 es metilo, n-propilo o n-butilo. De manera especialmente preferente son los tres R^2 en cada caso iguales y se seleccionan de metilo.

- 45 X^- se selecciona de haluro, por ejemplo yoduro, bromuro y en particular cloruro, además de mono-alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)-sulfato y sulfato.

En una forma de realización preferente de la presente invención se seleccionan las variables en el monómero (c) tal como sigue:

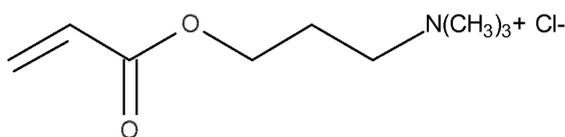
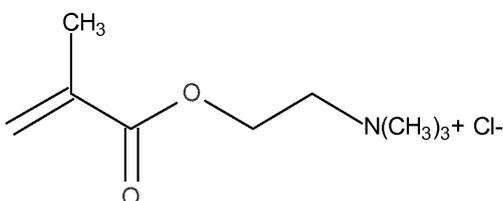
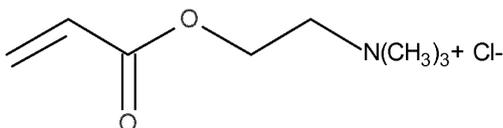
R¹ es hidrógeno o metilo,

R² son iguales y en cada caso metilo,

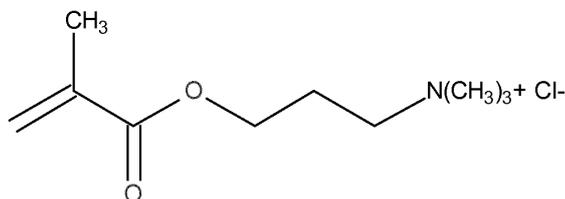
5 A¹ es CH₂CH₂, y

X- es cloruro.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el monómero (c) de



10



El copolímero de injerto (B) de acuerdo con la invención 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.

15

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

20

En una forma de realización de la presente invención se encuentra la proporción de base de injerto (a) en el copolímero de injerto (B) de acuerdo con la invención 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) de acuerdo con la invención.

25

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) de acuerdo con la invención.

Los monómeros del tipo (c) 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) de acuerdo con la invención.

30

Es preferente cuando el copolímero de injerto (B) de acuerdo con la invención 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.

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.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de copolímeros de injerto de acuerdo con la invención, denominados en el contexto de la presente invención también de manera abreviada procedimiento de acuerdo con la invención. Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede procederse de modo que se copolimerizan por radicales

5 (b) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado y (c) al menos un compuesto de fórmula general (I) en presencia de al menos una base de injerto (a).

El ácido monocarboxílico (b), ácido dicarboxílico (b), base de injerto (a) y monómero (c) se han descrito anteriormente.

10

Se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente en agua como disolvente. Eventualmente puede usarse en lugar de agua una mezcla de agua y uno o varios disolventes orgánicos como por ejemplo alcoholes y cetonas, sin embargo también disolventes dipolares-apróticos, miscibles con agua tal como por ejemplo DMSO, DMF o NMP.

En una forma de realización de la presente invención se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención a una temperatura en el intervalo de 60 a 120 °C, preferentemente de 65 a 100 °C, de manera muy especialmente preferente a de 70 a 90 °C.

15

En una forma de realización de la presente invención se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención con presión normal. En otra forma de realización se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención con una presión en el intervalo de 120 a 2.000 kPa.

20

En una variante preferente se dispone la base de injerto (a) en solución acuosa y se añade entonces el monómero (c) y el ácido monocarboxílico (b) o el ácido dicarboxílico (b) en presencia de iniciadores de radicales.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse preferentemente de modo que no se lleva a reacción el monómero (c) y ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b) completamente con la base de injerto (a), sino que se deja reaccionar por ejemplo mediante adición en porciones o continua con la base de injerto (a).

25

En otra variante se procede de modo que se añade en primer lugar sólo una parte de monómero (c) y ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b) así como iniciador de radicales a la base de injerto (a), el resto en mezcla con monómero (c) y ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b) uno junto a otro, añadiéndose en cada adición de monómero (c) y ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b) también iniciador de radicales.

30

En una variante especialmente preferente se dispone en primer lugar una solución acuosa de base de injerto (a) y se calienta hasta de 60 a 120 °C. A continuación se añade, preferentemente de manera continua, una cantidad parcial de monómeros (c) junto con un iniciador de radicales. Tras la extinción de la reacción con la base de injerto (a) se añade, preferentemente de manera continua, una mezcla de ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b) y la cantidad residual de monómero (c) junto con otro iniciador de radicales.

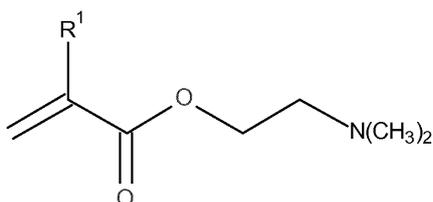
35

Como iniciador de radicales son adecuados por ejemplo: azodiisobutironitrilo (AIBN), peróxidos tales como por ejemplo peróxido de benzoílo, además hidroperóxidos y perésteres. Se prefiere especialmente el uso de peroxodisulfato de sodio y hidroperóxido de terc-butilo o bien de peróxido de hidrógeno, que pueden usarse en las concentraciones y preparaciones habituales en el comercio, por ejemplo como soluciones acuosas u alcohólicas. En otra forma de realización puede usarse una mezcla de H_2O_2 con sales de hierro(II). El peróxido de hidrógeno se usa a este respecto preferentemente en forma de soluciones acuosas. El iniciador de radicales se usa preferentemente en cantidades del 0,001 % al 30 % en mol, preferentemente del 0,1 % al 25 % en mol y en particular del 1 % al 20 % en mol, en cada caso con respecto a la suma de cantidades molares de monómero (c) y ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b).

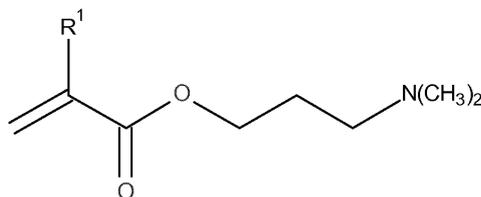
40

Puede introducirse de manera polimerizada el monómero (c) como tal en el copolímero de injerto (B) o un equivalente no cuaternizado, por ejemplo en el caso del haluro o sulfato o alquil(C_1 - C_4)sulfato de (met)acrilato de trimetilamonioetilo mediante introducción por polimerización de manera sustitutiva de

45



y en el caso del haluro o sulfato o alquil(C₁-C₄)sulfato de (met)acrilato de trimetilamoniopropilo mediante introducción por polimerización de manera sustitutiva de



5 A continuación de la copolimerización se alquila, por ejemplo con haluro de alquilo C₁-C₄ o sulfato de dialquilo C₁-C₄, por ejemplo con cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo.

10 En una forma de realización de la presente invención, tras finalizar la adición de ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b), monómero (c) e iniciadores de radicales pueden añadirse otros iniciadores de radicales, de manera especialmente preferente en el procedimiento de alimentación continuo. Debido a esto puede reducirse el contenido en ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b) y monómero (c) en el copolímero de injerto (B) de acuerdo con la invención.

En una forma de realización de la presente invención puede blanquearse tras finalizar la polimerización, por ejemplo con peróxido tal como H₂O₂.

15 En una forma de realización de la presente invención puede separarse, tras finalizar la polimerización, el monómero residual, en particular el ácido monocarboxílico (b) o bien ácido dicarboxílico (b) puede separarse al menos en gran parte mediante destilación de vapor de agua.

El copolímero de injerto (B) de acuerdo con la invención puede obtenerse preferentemente como solución acuosa, de la que puede aislarse, por ejemplo mediante secado por pulverización, granulación por pulverización o liofilización.

20 Si se desea procesar o almacenar el copolímero de injerto (B) de acuerdo con la invención en forma de una solución acuosa, entonces se prefiere añadir al menos un biocida.

Opcionalmente puede usarse la solución de copolímero de injerto de acuerdo con la invención o copolímero de injerto de acuerdo con la invención secado para la preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención.

La invención se explica adicionalmente mediante ejemplos de trabajo.

25 Ejemplos

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

30 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.

35 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 tres cuchillos de acero inoxidable, tres platos de melamina azules, tres vasos y tres 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.

Tras finalizar el 30º ensayo de lavado, el material a lavar tras el secado se separó de la máquina.

40 Los vasos se fotografiaron en un aparato para el análisis de imágenes digital de superficies curvadas con una cámara de líneas. Por medio de un software para el análisis de imágenes se calcularon distintos valores para las imágenes (Weiss Imaging and Solutions GmbH, véase por ejemplo SÖFW, 133, 10, 2007, pág. 48-52). Es concluyente para el revestimiento del vaso el valor medio del valor de gris por la superficie evaluada. Este comprende en caso de los vasos usados (altura total de 13,5 cm) el intervalo a partir de 2 cm desde la base y 2,5 cm desde el borde superior.

45

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

Comonómeros usados:

- 5 (a.1): maltodextrina, que puede obtenerse comercialmente como Cargill C*Dry MD01955
 (b.1): ácido acrílico
 (c.1): cloruro de [2-(metacrililoxi)etil]trimetilamonio ("TMAEMC")

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

10 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 copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.1)

15 En un reactor agitador se dispusieron 235 g (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:

- 20 a) Una solución acuosa de 28,8 g (c.1) en 146 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
 b) Una solución de 7,88 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de a).
 c) Una solución de 29,9 g de (b.1) y 33,3 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 a).

Tras la adición completa de las soluciones a) a c) se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,58 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 23,2 % en peso del copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.1).

25 1.2 Preparación de copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.2)

En un reactor agitador se dispusieron 235 g (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:

- 30 a) Una solución acuosa de 43,6 g (c.1) en 150 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
 b) Una solución de 7,88 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de a).
 c) Una solución de 15,1 g (b.1) y 16,8 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 a).

35 Tras la adición completa de las soluciones a) a c) se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,59 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 23,2 % en peso del copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.2).

1.3 Preparación de copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.3)

40 En un reactor agitador se dispusieron 235 g (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:

- 45 a) Una solución acuosa de 47,7 g (c.1) en 151 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
 b) Una solución de 7,88 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de a).
 c) Una solución de 11,0 g (b.1) y 12,2 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 a).

50 Tras la adición completa de las soluciones a) a c) se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 0,59 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 23,2 % en peso del copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.3).

I.4 Preparación de copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.4)

En un reactor agitador se dispusieron 220 g (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:

- 5 a) Una solución acuosa de 40,6 g (c.1) en 149 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 a).
 c) Una solución de 32,8 g (b.1) y 36,5 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 a).

10 Tras la adición completa de las soluciones a) a c) 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 del copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.4).

1.5 Preparación de copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.5)

15 En un reactor agitador se dispusieron 176 g (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:

- 20 a) Una solución acuosa de 87,1 g (c.1) en 161 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
 b) Una solución de 15,8 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de a).
 c) Una solución de 30,2 g (b.1) y 33,6 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 a).

25 Tras la adición completa de las soluciones a) a c) se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 1,16 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 del copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.5).

1.6 Preparación de copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.6)

30 En un reactor agitador se dispusieron 145 g (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:

- 35 a) Una solución acuosa de 80,1 g (c.1) en 159 g de agua, en el intervalo de 4 horas.
 b) Una solución de 19,5 g de peroxodisulfato de sodio en 68,0 g de agua en el intervalo de 5 h, que comienza simultáneamente con la dosificación de a).
 c) Una solución de 64,9 g (b.1) y 72,0 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 a).

Tras la adición completa de las soluciones a) a c) se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 1,45 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 22,9 % en peso del copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.6).

40 1.7 Preparación de copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.7)

En un reactor agitador se dispusieron 147 g (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:

- 45 a) Una solución acuosa de 49,5 g (c.1) en 152 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 a).
 c) Una solución de 97,3 g (b.1) y 108 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 a).

50 Tras la adición completa de las soluciones a) a c) se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 1,46 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 24,0 % en peso del copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.7).

1.8 Preparación de copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.8)

En un reactor agitador se dispusieron 147 g (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:

- 5 a) Una solución acuosa de 96,5 g (c.1) en 163 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 a).
 c) Una solución de 50,2 g (b.1) y 55,8 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 a).
- 10 Tras la adición completa de las soluciones a) a c) se agitó la mezcla de reacción durante una hora a 80 °C. A continuación se añadió una solución de 1,46 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 23,2 % en peso del copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.8).

1.9 Ejemplo de comparación

- 15 Preparación de un copolímero de injerto de comparación (V-9)
 El copolímero de injerto de comparación V-9 se preparó de acuerdo con el ejemplo 4 del documento EP 2 138 560 B1.

Preparación de la formulación de acuerdo con la invención F.1 a F.8 y de la formulación de comparación V-F.9

- 20 Se prepararon formulaciones de acuerdo con la invención F.1 a F.8 y formulaciones de comparación 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.1) se encuentra como solución acuosa, entonces puede aislarse el copolímero de injerto en primer lugar 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
- 25 componentes de las formulaciones de acuerdo con la invención F.1 a F.8 y la formulación de comparación V-F.9 resultan de la tabla 1.

Tabla 1: composición de formulaciones de acuerdo con la invención F.1 a F.4 y formulación de comparación V-F.9

Parte constituyente [g]	F.1	F.2	F.3	F.4	V-F.9
(A.1)	10	10	10	10	10
citrato de trisodio dihidratado	35	35	35	35	35
(B)	1 (B.1)	1 (B.2)	1 (B.3)	1 (B.4)	-
V-9					1
ayudante polimérico (D.1)	9	9	9	9	9
(C.1)	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
tensioactivo no iónico 1	4	4	4	4	4
tensioactivo no iónico 2	1	1	1	1	1
proteasa	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
amilasa	1	1	1	1	1
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2	2	2
TAED	4	4	4	4	4
Na ₂ CO ₃	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
HEDP	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Explicación: (A.1): MGDA-Na ₃ , 78 % en peso, el resto es agua (C.1): percarbonato de sodio, 2 Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂ tensioactivo no iónico 1: n-C ₈ H ₁₇ -CH(OH)-CH ₂ -O-(EO) ₂₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -O-n-C ₁₀ H ₂₁ tensioactivo no iónico 2: n-C ₁₀ H ₂₁ -CH(OH)-CH ₂ -O-(EO) ₄₀ -n-C ₁₀ H ₂₁ Na ₂ Si ₂ O ₅ : 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					

- 30 En la formulación de acuerdo con la invención F.5 se sustituyó el copolímero de injerto de acuerdo con la invención (B.1) por una cantidad igual de (B.5), o sea 1 g. Para las formulaciones de acuerdo con la invención F.6 a F.8 se aplica *mutatis mutandis*.

II. Ensayos para la inhibición de revestimiento

Los valores de gris de los tres vasos por ensayo se promediaron para cada formulación. Cuanto más alto sea el valor de gris, más fuerte es la formación de película sobre el vidrio.

- 5 La diferencia de los valores de gris de la formulación V-F.9 con respecto a la respectiva formulación de acuerdo con la invención está representada en la tabla 2. Cuanto más negativo sea el valor, más grande es la ventaja en la inhibición del revestimiento.

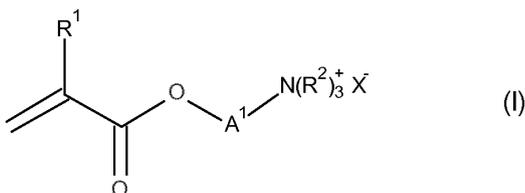
Tabla 2: inhibición del revestimiento como medición diferencial de los valores de grises

Formulación	Valor de grises (formulación de acuerdo con la invención) – valor de grises (V-F.9)
F.1	-0,3
F.2	-1,3
F.3	-0,6
F.4	-1,6
F.5	-3,5
F.6	-2,7
F.7	-2,0
F.8	-3,5

REIVINDICACIONES

1. Formulación que contiene

- (A) al menos un compuesto, seleccionado de diacetato de metilglicina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus sales,
 5 (B) al menos un copolímero de injerto, constituido por
- (a) al menos una base de injerto, seleccionada de monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos no iónicos y cadenas laterales que pueden obtenerse mediante injerto de
 (b) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado y
 (c) al menos un compuesto de fórmula general (I),



10

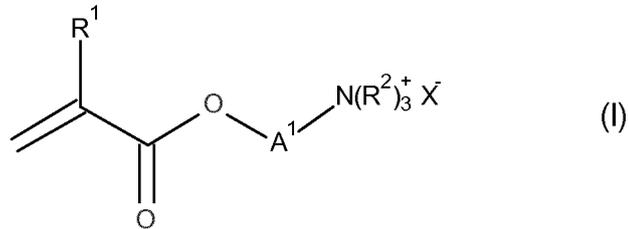
en la que las variables son tal como se define a continuación:

- R¹ se selecciona de metilo e hidrógeno,
 A¹ se selecciona de alquileo C₂-C₄,
 R² son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo C₁-C₄,
 15 X- se selecciona de haluro, mono-alquil(C₁-C₄)-sulfato y sulfato.

2. Formulación según la reivindicación 1, **caracterizada porque** está libre de fosfatos y de polifosfatos.
3. Formulación según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** se selecciona el compuesto (c) de cloruro de (met)acrilato de ω-trimetilaminoetilo.
- 20 4. Formulación según 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. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** es sólida a temperatura ambiente.
6. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** contiene al menos un compuesto de peróxido inorgánico (C).
- 25 7. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** contiene al menos un adyudante polimérico (D).
8. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** contiene:
- en total en el intervalo del 1 al 50 % en peso de compuesto (A),
 en total en el intervalo del 0,1 al 4 % en peso de copolímero de injerto (B),
 con respecto en cada caso al contenido en sólidos de la respectiva formulación.
- 30 9. Uso de formulaciones según una de las reivindicaciones 1 a 8 para el lavado de la vajilla y de utensilios de cocina.
10. Uso de formulaciones según una de las reivindicaciones 1 a 8 para el lavado de objetos que presentan al menos una superficie de vidrio, que puede estar decorada o no decorada.
11. Uso según las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado porque** en el caso del lavado se trata de un lavado con una máquina de lavado.
- 35 12. Procedimiento para la preparación de formulaciones según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se mezclan entre sí al menos un compuesto (A) y al menos un copolímero de injerto (B) y dado el caso una o varias otras sustancias constitutivas (D) y dado el caso peróxido (C) o bien agente blanqueador de cloro (C) en una o varias etapas y a continuación dado el caso se separa agua total o parcialmente.
- 40 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** se separa el agua mediante secado por pulverización.

14. Copolímero de injerto (B), constituido por

- 5 (a) al menos una base de injerto, seleccionada de monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos no iónicos,
 y cadenas laterales que pueden obtenerse mediante injerto de
 (b) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado y
 (c) al menos un compuesto de fórmula general (I),



en la que las variables son tal como se define a continuación:

- 10 R¹ se selecciona de metilo e hidrógeno,
 A¹ se selecciona de alquileo C₂-C₄,
 R² son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo C₁-C₄,
 X⁻ se selecciona de haluro, mono-alquil(C₁-C₄)-sulfato y sulfato.

15. Copolímero de injerto (B) según la reivindicación 14, en el que las variables son tal como se define a continuación:

- 15 R¹ es hidrógeno o metilo,
 R² son iguales y en cada caso metilo,
 A¹ es CH₂CH₂ y
 X⁻ es cloruro.

20 16. Procedimiento para la preparación de copolímeros de injerto según las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado porque** se copolimerizan por radicales

- (b) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado y
 (c) al menos un compuesto de fórmula general (I) en presencia de al menos una base de injerto (a).