



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 325 682**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02716702 .2**

96 Fecha de presentación : **30.01.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1373450**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Formulaciones limpiadoras para evitar la decoloración de objetos plásticos.**

30 Prioridad: **01.02.2001 DE 101 04 470**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.09.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.09.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE
Reckitt Benckiser N.V.

72 Inventor/es: **Kistenmacher, Axel;**
Nied, Stephan;
Guzmann, Marcus y
Wiedemann, Ralf

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 limpiadoras para evitar la decoloración de objetos plásticos.

La invención se refiere al uso de formulaciones limpiadoras que contienen copolímeros determinados especificados en el texto para impedir la decoloración de objetos plásticos durante el ciclo de limpieza en máquinas lavaplatos.

Detergentes para uso en máquinas lavaplatos se ofrecen en numerosas variaciones con respecto a su composición así como de uso modo de acción. Entre otras, el cliente puede escoger entre limpiadores universales o productos de limpieza que son adecuados especialmente para objetos problemáticos para lavar. Además, se distingue entre productos de limpieza para el hogar o bien para el sector comercial. Los limpiadores para lavado de platos a mano constituyen otro grupo de limpiadores especiales. Estas formulaciones de limpieza específicas se caracterizan por las proporciones de componentes diseñadas de manera determinada para cada objeto respectivo a lavar y permiten por ejemplo un efecto mejorado de limpieza y/o condiciones de limpieza más suaves frente a los limpiadores universales. En el transcurso de la lavada se presentan problemas particulares por la formación de películas y manchas sobre los vasos de vidrio, la decoloración de artículos plásticos y la remoción de residuos alimenticios grasosos u oleosos.

EP-A 462 829 divulga una composición de limpieza exenta de cloro para usar en máquinas lavaplatos la cual es adecuada para prevenir la formación de película y manchas sobre vasos. Los ingredientes del producto para limpieza, descritos como relevantes para este propósito, son exclusivamente copolímeros compuestos del monómero ácido maléico, su anhídrido o una sal de ácido maléico, y al menos un monómero polimerizable. Este monómero proviene del grupo de los alcanos, alquenos, dienos, alquinos o aromáticos que tienen en cada caso al menos 4 átomos de carbono, particularmente isobutileno, diisobutileno, estireno, deceno o eicoseno.

WO 98/26 036 describe una composición para limpieza específicamente para lavado de platos a mano que previene que las grasas o aceites se peguen a la superficie de los objetos lavados. El ingrediente relevante del producto de limpieza, usado para este propósito, comprende polímeros que tienen una estructura fundamental hidrófila y cadenas laterales hidrófobas. La estructura fundamental hidrófila puede estar cargada negativamente o ser neutral; ejemplos de monómeros adecuados incluyen ácido (met)acrílico, ácido crotonico, acroleína y éter metílico de vinilo; y las cadenas laterales hidrófobas usadas incluyen cadenas de alquilo que tienen 5 a 24 átomos de carbono.

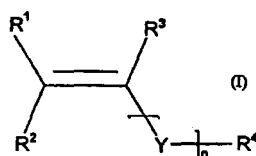
Los componentes alimenticios de color han demostrado ser muy problemáticos especialmente al lavar artículos plásticos en máquinas lavadoras. La mayoría de las formulaciones para limpieza no están en la capacidad suficiente para remover componentes alimenticios de color de la superficie de los artículos plásticos y/o para prevenir que se peguen de nuevo los residuos arrancados previamente de otras partes a los artículos plásticos a lavar. A este respecto, la patente US 5,827,808 describe una composición de limpieza que comprende éteres de celulosa con el propósito de prevenir la decoloración. La composición de limpieza es adecuada especialmente para usar en máquinas lavaplatos.

El problema de las manchas de color sobre los artículos plásticos por culpa de los componentes alimenticios de color en las máquinas lavaplatos hasta ahora se ha resuelto sólo de manera insatisfactoria. La tarea objetivo de la presente invención es suministrar formulaciones de limpieza que aseguren una prevención efectiva de la decoloración de artículos plásticos por culpa de componentes alimenticios de color durante el lavado en máquinas lavaplatos.

Este problema se resuelve mediante el uso de formulaciones de limpieza que contienen polímeros y, opcionalmente, un sistema de blanqueamiento.

Los copolímeros contienen

a) 10 a 60% en peso de al menos una unidad monomérica (A) del grupo de de los ácidos mono y dicarboxílicos insaturados monoetilénicamente de C_3 - C_{10} o sus anhídridos, b) 40 a 90% en peso de al menos una unidad monomérica (B) de la fórmula general (I),



en la que

R^1 , R^2 y R^3 representan independientemente uno de otro H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $COOH$ o OH ,

Y representa $-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-$, $-O-C(=O)-$, $-O-C(=O)-O-$ o $-C(=O)-NH-$,

n es igual a 0 ó 1,

R^4 es un residuo alifático lineal o ramificado, cíclico o acíclico, con 7 a 100 átomos de carbono,

ES 2 325 682 T3

c) 0 a 30% en peso de al menos otra unidad monomérica (C) que puede copolimerizarse con las unidades monoméricas (A) y (B) del grupo que consiste en ésteres (met)acrílicos de C₁-C₆, ésteres vinílicos de C₁-C₆, olefinas de C₂-C₈, estirenos, acrilnitrilos, acrilamidas, vinilformamidas, alcoholes alílicos, vinilfosfonatos, heterociclos sustituidos con vinilo y ácidos organosulfónicos insaturados.

El sistema de blanqueamiento contiene al menos un componente del grupo compuesto de blanqueadores, activadores de blanqueamiento y catalizador de blanqueamiento.

Mediante el uso de acuerdo con la invención de las formulaciones de limpieza previamente descritas se impide efectivamente la decoloración de artículos plásticos causada por componentes de alimentos de color durante el lavado en máquinas lavaplatos. Una ventaja es que las formulaciones de limpieza pueden usarse para limpiar artículos plásticos en máquinas lavaplatos tanto para el sector doméstico como para el sector comercial, lo cual no es posible con numerosos detergentes habituales en el comercio.

De hecho en EP-A 462 829 se divulgan formulaciones limpiadoras que contienen copolímeros algunos de los cuales caen dentro del rango definido arriba de los copolímeros de las formulaciones limpiadoras. En contraste con la presente invención, las formulaciones de acuerdo con EP-A 462 829 no contienen sistema de blanqueamiento y no se excluye explícitamente la presencia de blanqueadores con contenido de cloro. Así mismo, en la EPA 462 829 no se divulga una posibilidad de usar las formulaciones de limpieza y copolímeros descritos allí para impedir la decoloración de artículos plásticos.

Durante el lavado, los productos limpiadores habituales despegan los residuos de alimentos de colores de sitios del artículo sucio recogido para lavar a los que se han pegado dichos residuos. Estos residuos de alimentos despegados se distribuyen en la máquina lavaplatos por todas las piezas a lavar presentes en la máquina y los residuos de comida de color vuelven a pegarse, al menos parcialmente, a las piezas para lavar, en especial sobre los artículos plásticos.

Por lo contrario, el uso de acuerdo con la invención de las formulaciones de limpieza impide que vuelvan a pegarse los residuos de comida de color o de los colorantes contenidos en la comida a los artículos plásticos a lavar gracias a los copolímeros contenidos en las formulaciones. Por esta razón no se observa la decoloración de los artículos plásticos, con frecuencia irreversible, causada por la carga sucia producida como consecuencia del ciclo de lavado.

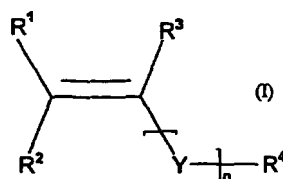
Adicional a los copolímeros, las formulaciones de limpiadores pueden contener un sistema de blanqueamiento. El sistema de blanqueamiento apoya con frecuencia el efecto de los copolímeros en la reducción de la transferencia de color. Las formulaciones limpiadoras que comprenden tanto copolímeros como un sistema de blanqueamiento exhiben con frecuencia un efecto limpiador mejorado en comparación con la misma formulación limpiadora sin un sistema de blanqueamiento. El efecto de reducir transferencia de color, por parte de las formulaciones limpiadoras que contienen un sistema de blanqueamiento pero no contienen copolímeros, por lo general es peor que aquel de las formulaciones limpiadoras que contienen copolímeros pero no contienen sistema de blanqueamiento. Un sistema de blanqueamiento contiene al menos un componente del grupo que se compone de blanqueador, activador de blanqueamiento y catalizador de blanqueamiento. Ejemplos de blanqueadores adecuados, activadores de blanqueamiento y catalizadores de blanqueamiento que pueden usarse en las formulaciones limpiadoras de acuerdo con la invención se ilustran más adelante abajo en el texto.

Los polímeros arriba descritos contienen hasta 10 a 60% en peso de al menos una unidad monomérica (A) del grupo de los ácidos mono- y di-carboxílicos de C₃-C₁₀ insaturados monoetilénicamente o sus anhídridos.

Como unidad monomérica (A) son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico o ácido crotónico.

En una forma preferida de realización de la presente invención la unidad monomérica (A) usada comprende ácido maléico, anhídrido maléico y/o ácido acrílico.

Los copolímeros contienen además 40 a 90% en peso de al menos una unidad monomérica (B) de la fórmula general (I),



en la cual

R¹, R² y R³ representan independientemente uno de otro H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, COOH o OH,

Y representa -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O- o -C(=O)-NH-,

ES 2 325 682 T3

n es igual a 0 ó 1,

R⁴ es un residuo alifático lineal o ramificado, cíclico o acíclico con 7 a 100 átomos de carbono.

5 Ejemplos de unidades monoméricas (B) adecuadas comprenden los grupos de sustancias que se listan a continuación.

α -Olefinas con 10 o más átomos de carbono como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefina de C₂₂, preferiblemente 1-dodeceno, 1-octadeceno o α -olefina de C₂₂;

10 Mezclas olefinicas de α -olefinas con 10 a 28 átomos de carbono como por ejemplo α -Olefina de C₁₀-C₁₂ (α -olefinas con 10 ó 12 átomos de carbono), α -olefinas de C₁₂-C₁₄, α -olefinas de C₁₄-C₁₈, α -olefinas de C₂₀-C₂₄, α -olefinas de C₂₄-C₂₈, preferiblemente α -olefinas de C₂₀-C₂₄;

15 Mezclas olefinicas de al menos dos α -olefinas diferentes con 30 o más átomos de carbono como por ejemplo C₃₀+ α -olefinas (mezcla olefinica de α -olefina de C₃₀ y al menos otra α -olefina con un número par de átomos de carbono mayor que 30);

20 Poli-isobutenos con 12 a 100 átomos de carbono en promedio y una fracción de α -olefina mayor que 80% como por ejemplo poliisobuteno-1000 (poli-isobuteno con una masa molar promedio 1000);

Etilhexil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, estearil(met)acrilato, ester vinílico de ácido dodecenoico, éster vinílico de ácido esteárico, éter vinílico de dodecilo y éter vinilo de octadecilo.

25 Los copolímeros contienen opcionalmente al menos otra unidad monomérica (C) que constituye de 0 a 30% en peso con respecto del peso total del copolímero.

Como unidad monomérica (C) capaz de compolimerizarse con las unidades monoméricas (A) y (B) son adecuadas, por ejemplo, los siguientes grupos de sustancias listados a continuación.

30 Ésteres (met)acrílicos de C₁-C₆ como, por ejemplo, éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster metílico de ácido metacrílico, éster etílico de ácido metacrílico, butil(met)acrilato, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, alquilpolietilenglicol(met)acrilato;

35 Ésteres vinílicos de C₁-C₆ como, por ejemplo, vinilformiato, vinilacetato, vinilpropionato;

Olefinas de C₂-C₈ como por ejemplo eteno, propeno, buteno, isobuteno, penteno, ciclopenteno, hexeno, ciclohexeno, 1-octeno o diisobuteno (técnico), preferiblemente ciclopenteno, hexeno o diisobuteno técnico;

40 Estirenos, acrilnitrilos, acrilamidas, vinilformamidas, alcoholes alílicos, vinilfosfonatos;

Heterociclos vinilo-substituidos como por ejemplo N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama;

45 Ácidos organosulfónicos insaturados como por ejemplo ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido meta-alilosulfónico.

50 Los copolímeros pueden usarse en forma de los ácidos libres, de una sal de los mismos o del anhídrido, aunque también pueden estar presentes parcialmente neutralizados. En especial los copolímeros pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio.

55 Los copolímeros pueden someterse a una reacción adicional. Estas son, por ejemplo formaciones estéricas con alcoholes de C₁-C₂₀, alquilpolialquilenglicoles como por ejemplo metilpolietilenglicol con un grado promedio de etoxilación de 45 o alquilpolietilenglicol-polipropilenglicoles en bloque como por ejemplo metilpolietilenglicol-polipropilenglicol en bloque con 40 unidades de óxido de etileno y 5 unidades de óxido de propileno. Así mismo esta reacción puede realizarse con aminas de C₁-C₂₀ o aminas de alquilpolialquilenglicol como amina de metilpolietilenglicol con un grado de etoxilación promedio de 8 formando enlaces de amida.

60 El peso molecular promedio (por peso) de los copolímeros alcanza 1 000 a 200 000, preferible 2 000 a 50 000, particularmente preferible 2 000 a 20 000. Los copolímeros se preparan mediante el método conocido para la persona técnica en la materia.

65 En una forma preferida de realización de la presente invención se usan copolímeros que contienen como unidad monomérica (A) al ácido maléico y/o anhídrido de ácido maléico y al menos una unidad monomérica (B) del grupo que se compone de 1-dodeceno, α -olefina de C₂₂, α -olefinas de C₂₀-C₂₄ y poliisobuteno-1000. Particularmente se prefieren copolímeros que comprende como unidad monomérica (A) anhídrido de ácido maléico y como unidad monomérica (B) 1-dodeceno, α -olefina de C₂₂, α -olefinas de C₂₀-C₂₄, una mezcla de 1-dodeceno con poliisobuteno-1000 o una mezcla de 1-dodeceno con α -olefinas de C₂₀-C₂₄.

ES 2 325 682 T3

En otra forma preferida de realización de la presente invención los copolímeros están presentes en forma de su sal de metal alcalino o de amonio, particularmente preferible en forma de su sal de sodio o de amonio.

En otra forma preferida de realización de la presente invención los copolímeros contienen 10 a 40% en peso de la unidad monomérica (A).

En la formulación limpiadora los copolímeros están contenidos de 0,01 a 10% en peso, preferible de 0,05 a 5% en peso, particularmente preferible de 0,1 a 5% en peso, con respecto al peso total de la formulación limpiadora.

Los copolímeros pueden usarse en forma de su solución o dispersión acuosa. Además, los copolímeros también pueden usarse en forma sólida, por ejemplo como polvo o granulado. Estos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante secado por aspersión con compactación adicional eventual o mediante granulación por aspersión. Durante el secamiento pueden incorporarse otras sustancias solubles en agua, tales como por ejemplo sulfato de sodio, cloruro de sodio, acetato de sodio, citrato de sodio, trifosfato pentasódico, carbonato de sodio, hidrocarbonato de sodio o polímeros como por ejemplo poliacrilatos, ácido poliacrílico, alcohol polivinílico, Sokalan® CP 5 (copolímero que contiene ácido poliacrílico y ácido maléico como unidades monoméricas), celulosa y derivados de celulosa, azúcar y derivados de azúcar en el sentido de un co-granulado. Además, también pueden incorporarse sustancias difícilmente solubles en agua o insolubles en agua o bien usarse zeolitas o ácidos y sílices precipitados como sustancias de soporte. En especial son adecuados los (co-) granulados, que contienen los copolímeros y desde 10 a 50% en peso de sulfato de sodio, carbonato de sodio, hidrocarbonato de sodio y/o poliacrilatos.

Los copolímeros pueden usarse de acuerdo con la invención tanto en formulaciones limpiadoras líquidas, en forma de gel, de polvo, de gránulos, como también en forma de tabletas. Es posible incorporar los copolímeros opcionalmente con otros componentes de formulación en compartimientos particulares tales como microcápsulas o cápsulas de gel. Además, los polímeros también pueden incorporarse a compartimientos especiales dentro de tabletas limpiadoras de platos que pueden mostrar opcionalmente un comportamiento de disolución diferente frente a los demás compartimientos de tableta. Estos pueden ser capas especiales de tableta como también determinados cuerpos de moldeo hundidos en la tableta, pegados con la tableta o envueltos por la tableta.

Blanqueadores adecuados, activadores de blanqueamiento y catalizadores de blanqueamiento que pueden usarse en el sistema de blanqueamiento de las formulaciones limpiadoras de acuerdo con la invención se encuentran listados a continuación.

Blanqueadores

Los blanqueadores se subdividen en blanqueadores con oxígeno y blanqueadores con cloro. Los blanqueadores con oxígeno usados incluyen perboratos de metal alcalino y sus hidratos y percarbonatos de metal alcalino. Blanqueadores preferidos son aquí el perborato de sodio en forma del mono- o tetrahidrato, percarbonato de sodio o los hidratos de percarbonato de sodio.

Así mismo pueden usarse como productos blanqueadores con oxígeno los persulfatos y peróxido de hidrógeno.

Blanqueadores con oxígeno típicos son también perácidos orgánicos como por ejemplo ácido perbenzoico, ácido peroxialfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxicaaproico, ácido 1,12-diperoxido-decandioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico o ácido 2-decildiperoxibutan-1,4-dioico.

Además, los siguientes blanqueadores con oxígeno también pueden hallar aplicación en la formulación limpiadora:

Peroxi-ácidos catiónicos que se describen en las solicitudes de patente US 5,422,028, US 5,294,362 y US 5,292,447:

Sulfonilperoxi-ácidos que se describen en la solicitud de patente US 5,039,447.

Los blanqueadores con oxígeno se emplean en cantidades de 0,5 a 30% en peso, preferible de 1 a 20% en peso, particularmente preferible de 3 a 15% en peso, con respecto a la formulación limpiadora total.

Blanqueadores con contenido de cloro así como la combinación de blanqueadores que contienen cloro con blanqueadores que contienen peróxido también pueden usarse. Blanqueadores con contenido de cloro conocidos son, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoilurea, p-tolueno-sulfona-dicloroamida o tricloretilamina. Blanqueadores con contenido de cloro preferidos son hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de potasio, hipoclorito de magnesio, dicloroisocianurato de potasio o dicloroisocianurato de sodio.

Blanqueadores con contenidos de cloro se emplean en cantidades de 0,1 a 20% en peso, preferible de 0,2 a 10% en peso, particularmente preferible de 0,3 a 8% en peso, con respecto a la totalidad de la formulación limpiadora.

Los estabilizadores de blanqueamiento pueden adicionarse además en pequeñas cantidades como, por ejemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos o sales de magnesio.

Activadores de blanqueamiento

Los activadores de blanqueamiento son compuestos que en condiciones de per-hidrólisis producen ácidos peroxo-carboxílicos alifáticos con preferiblemente 1 hasta 10 átomos de carbono, en especial 2 a 4 átomos de carbono y/o ácido perbenzoico. Son adecuados compuestos que contienen uno o varios grupos

N- o O-acilo y/u opcionalmente grupos benzoilo sustituidos, como por ejemplo sustancias de la clase de los anhídridos, ésteres, imidas, imidazoles acilados u oximas. Ejemplos son tetracetiletildiamina (TAED), tetraacetilmetilendiamina (TAMD), tetraacetilglicolurilo (TAGU), tetraacetilhexilendiamina (TAHD), N-acilimidias, como por ejemplo N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, como por ejemplo n-nonanoil- o isononanoiloxibenzolsulfonatos (n- o iso-NOBS), pentaacetilglucosa (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) o anhídrido de ácido isatoico (ISA).

Así mismo como activadores de blanqueamiento son adecuados nitrilquats, tales como por ejemplo sales de N-metil-morfolinio-acetonitrilo (sales de MMA) o sales de trimetilamonio-acetonitrilo (sales de TMAQ).

Preferiblemente son adecuados activadores de blanqueamiento del grupo compuesto de alquilendiaminas aciladas varias veces, particularmente preferible TAED, N-acilimidias, particularmente preferible NOSI, fenolsulfonatos acilados, particularmente preferible n- o iso-NOBS, MMA y TMAQ.

Además, las siguientes sustancias pueden hallar aplicación como activadores de blanqueamiento en la formulación limpiadora: anhídridos de ácido carboxílico como por ejemplo anhídrido de ácido ftálico; alcoholes acilados polihídricos, tales como por ejemplo triacetina, etilenglicoldiacetato o 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano; los ésteres enólicos conocidos a partir de DE-A 196 16 693 y DE-A 196 16 767 así como sorbitol acetilado y manitol o sus mezclas descritas en EP-A 525 239; derivados acilados de azúcar, en especial pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetil-lactosa, así como glucamina acetilada, opcionalmente N-alquilada, glucamina y gluconolactona, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama, que se conocen de los documentos WO 94/27 970, WO 94/28 102, WO 94/28 103, WO 95/00 626, WO 95/14 759 así como WO 95/17 498; los acilacetales sustituidos de manera hidrófila ilustrados en DE-A 196 16 769 así como las acilo-lactamas descritas en DE-A 196 16 770 y WO 95/14 075 pueden emplearse así mismo como las combinaciones de activadores de blanqueamiento convencionales conocidas a partir de DE-A 44 43 177.

Los activadores de blanqueamiento se emplean en cantidades de 0,1 hasta 10% en peso, preferible de 1 hasta 9% en peso, particularmente preferible de 1,5 hasta 8% en peso, con respecto al total de la formulación limpiadora.

Catalizadores de blanqueamiento

Adicionalmente a los activadores de blanqueamiento convencionales arriba listados o en su lugar también pueden estar contenidos en las formulaciones limpiadoras de la invención las sulfona-iminas y/o sales de metal de transición reforzadoras de blanqueamiento, o bien complejos de metal de transición, conocidos como los así llamados catalizadores de blanqueamiento a partir de EP-A 446 982 y EP-A 453 003.

Los compuestos de metal de transición que se toman en consideración incluyen, por ejemplo, los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno del salen conocidos de DE-A 195 29 905 y de sus compuestos N-análogos conocidos de DE-A 196 20 267, los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno de carbonilo conocidos de DE-A 195 36 082, los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípode que contienen nitrógeno conocidos de DE-A 196 05 688, los complejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio de ammino, conocidos de DE-A 196 20 411, los complejos de manganeso, cobre y cobalto descritos en DE-A 44 16 438, los complejos de cobalto descritos en EP-A 272 030, los complejos de manganeso conocidos de EP-A 693 550, los complejos de manganeso, hierro, cobalto y cobre conocidos a partir de EP-A 392 592 y/o los complejos de manganeso descritos en EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 y EP-A 544 519. Se conocen combinaciones de activadores de blanqueamiento y catalizadores de blanqueamiento - metales de transición a partir de DE-A 196 13 103 y WO 95/27 775, por ejemplo.

Como catalizadores de blanqueamiento plenamente efectivos también son adecuados los complejos de manhanes de doble núcleo que contienen 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (TMTACN) enthalten, como por ejemplo $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$. Estos complejos de manganeso también se describen en los documentos previamente mencionados.

Como catalizadores de blanqueamiento son adecuados preferiblemente los complejos o sales de metal de transición que refuerzan el blanqueamiento del grupo que se compone de las sales y complejos de manganeso y las sales y complejos de cobalto. De manera particularmente preferible son adecuados los complejos (amino) de cobalto, los complejos (acetato) de cobalto, los complejos (carbonilo) de cobalto, los cloruros de cobalto o manganeso, sulfato de manganeso o $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$.

Los catalizadores de blanqueamiento se emplean en cantidades de 0,0001 a 5% en peso, preferible de 0,0025 a 1% en peso, particularmente preferible de 0,01 a 0,25% en peso, con respecto a la totalidad de la formulación limpiadora.

ES 2 325 682 T3

De acuerdo con la invención las formulaciones limpiadoras pueden usarse para cualquier tipo de objetos de plástico. Los plásticos usuales existentes en el sector doméstico o en el comercial son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, policarbonato, plásticos de estireno-acrilnitrilo, plásticos de estireno-butadieno, plásticos de acrilnitrilo-butadieno-estireno, plásticos de acrilnitrilo-estireno-acrilato, polivinilcloruro, politetrafluoretileno, polioximetileno, óxido de polifenileno, polimetilmetacrilato, polietilentereftalato, polibutilentereftalato, poliamidas, plásticos de fenol-formaldehído, plásticos de urea-formaldehído, plásticos de melamina-formaldehído. Un uso preferido de acuerdo con la invención de las formulaciones limpiadoras es para objetos plásticos de polietileno (LDPE, LLDPE) y polipropileno.

Cargas de mugre críticas en el sentido de decoloraciones de plástico indeseadas son todos los tipos de residuos coloreados de alimentos. Ejemplos de éstos serían restos de comida como tomates, ketchup (salsa) de tomate, concentrado de tomate, escaramujos, zanahorias, pimienta roja, azafrán, pimentón, especia de pimentón o espinaca, té de escaramujo así como zumos de frutas y vegetales, tales como zumo de naranja, zumo de tomate, zumo de zanahoria o zumo de cereza. Los colorantes carotinoides contenidos (parcialmente) en estos productos alimenticios como β -caroteno, licopina, zeaxantina, cantaxantina, criptoxantina, rodoxantina, crocetina, capsorubina o β -citaurina deben considerarse en este caso como los causantes principales de las decoloraciones de los plásticos.

El uso de acuerdo con la invención de las formulaciones limpiadoras debe verse especialmente en la prevención de la decoloración de objetos plásticos que puede causarse por los residuos de alimentos previamente mencionados, en especial por los residuos de alimentos que contienen carotenoides.

Además de los co-polímeros previamente descritos u, opcionalmente del sistema de blanqueamiento, las formulaciones limpiadoras de acuerdo con la invención contienen usualmente otros componentes aditivos conocidos para el técnico en la materia. A continuación se ilustran ejemplos de esto.

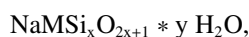
Builder (reforzadores de detergente)

Pueden usarse reforzadores (builder) solubles e insolubles en agua y cuya tarea principal consiste en enlazar calcio y magnesio. Reforzadores usuales que pueden adicionarse a la formulación limpiadora de 10 a 90% en peso con respecto a la totalidad de la preparación son, por ejemplo, fosfatos como fosfatos de metal alcalino y fosfatos poliméricos de metal alcalino que pueden presentarse en forma de su sal alcalina, neutra o ácida de amonio, sodio o potasio.

Ejemplos de esto son fosfato trisódico, difosfato tetrasódico, di-hidrofosfato disódico, tripolifosfato pentasódico, el llamado hexametafosfato de sodio, fosfato trisódico oligomérico con grado de oligomerización de 5 a 1000, en especial de 5 a 50, así como las sales correspondientes de potasio o mezclas de hexametafosfato de sodio y las sales correspondientes de potasio o mezclas de sales de sodio y potasio. Estos fosfatos se emplean preferiblemente en el rango de 5% en peso a 65% en peso con respecto a la formulación total y se calcula como sustancia activa anhidra.

Como reforzadores de detergente pueden usarse además: ácidos carboxílicos de bajo peso molecular así como sus sales, tales como citratos de metal alcalino, en especial citrato trisódico anhidro o citrato trisódico hidratado, succinatos de metal alcalino, malonatos de metal alcalino, sulfonatos de ácido graso, oxidisuccinato, disuccinatos de alquilo o alqueno, ácidos glucónicos, oxadiacetatos, carboximetiloxisuccinatos, tartrato-monosuccinato, tartrato-disuccinato, tartratmonoacetato, tartratodiacetato, ácido α -hidroxipropiónico; almidones oxidados, polisacáridos oxidados; ácidos policarboxílicos homo- y copoliméricos y sus sales tales como poli(ácido acrílico), Poli(ácido metacrílico), copolímeros de ácido maléico y ácido acrílico; polímeros de ácidos mono- y di-carboxílicos monoetilénicamente insaturados injertados sobre monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos o poli(ácido asparagínico); formadores de complejos y fosfonatos así como sus sales tales como ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido dietilentriaminpentaacético, ácido hidroxietilendiamintriácético, ácido metilglicindiacético, ácido 2-fosfono-1,2,4-butantricarboxílico, aminotri-(ácido metilfosfónico), 1-hidroxietileno(ácido 1,1-difosfónico), ácido etilendiamina-tetrametilen-fosfónico, ácido hexametildiamin-tetrametilen-fosfónico o ácido dietilentriaminpentametilen-fosfónico; silicatos como disilicato de sodio y metasilicato de sodio; reforzadores insolubles en agua tales como zeolita y silicatos laminados cristalinos.

Los silicatos laminados cristalinos corresponden en especial a la fórmula general



en la cual M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferiblemente 1,9 a 4, e y representa un número de 0 a 33. Ejemplos conocidos de esto son en especial α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Aquí también se incluyen mezclas de las sustancias reforzantes mencionadas previamente. Se prefiere usar citrato trisódico y/o tripolifosfato pentasódico y/o carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio y/o gluconato y/o reforzadores de silicato de la clase de los di-silicatos y/o metasilicatos.

ES 2 325 682 T3

Portadores de alcalinidad

Como otros componentes de la formulación limpiadora pueden estar presentes portadores de alcalinidad. Como portadores de metal alcalino son válidos hidróxidos de amonio y/o metal alcalino, carbonatos de amonio y/o metal alcalino, hidrocarbonatos de amonio y/o metal alcalino, sesquicarbonatos de amonio y/o metal alcalino, silicatos de amonio y/o de metal alcalino, silicatos de amonio y/o metal alcalino y mezclas de las sustancias mencionadas antes; se emplean preferiblemente carbonatos de amonio y/o metal alcalino, en especial carbonato de sodio, hidrocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio.

Combinaciones preferidas de reforzadores y portadores de alcalinidad son mezclas de tripolifosfato y carbonato de sodio o tripolifosfato, carbonato de sodio y disilicato de sodio.

Surfactantes

La formulación limpiadora contiene preferiblemente como otros componentes surfactantes no iónicos de débil o baja espumación en porciones de 0,1 a 20% en peso, preferible 0,1 a 10% en peso, particularmente preferible 0,25 a 4% en peso.

Éstos son, por ejemplo, del grupo de los alcoxilatos de alcohol graso de la fórmula general (II), que se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo las denominaciones de producto Plurafac® (BASF Aktiengesellschaft), en especial Plurafac LF 500, o Dehipon® (Cognis).



en la que

R^1 y R^3 representan independientemente uno de otro C_nH_{2n+1} y n es 1 hasta 4,

R^2 representa C_nH_{2n+1} y n es 3 hasta 30,

m y p son independientemente uno de otro 0 hasta 300.

También pueden usarse copolímeros di- y multi-bloques contruidos a base de óxido de etileno y óxido de propileno que pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, bajo la denominación Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) o Tetronic® (BASF Corporation). Así mismo son adecuados óxidos de amina o alquilglicósidos. Se puede encontrar un compendio de los surfactantes no iónicos adecuados en la EP-A 851 023 así como en la DE-A 198 19 187.

La formulación puede contener también surfactantes aniónicos o zwitteriónicos en mezcla con surfactantes no iónicos. Surfactantes aniónicos y zwitteriónicos se mencionan en EP-A 851 023 así como en DE-A 198 19 187.

Inhibidores de corrosión

En especial pueden usarse productos protectores de plata del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o de los complejos de metales de transición. Particularmente se prefieren benzotriazol y/o alquilaminotriazol. Además, en las formulaciones limpiadoras se usa un agente con contenido de cloro activo que puede disminuir claramente la corrosión de la superficie de la plata. En limpiadores exentos de cloro se usan preferiblemente compuestos orgánicos activos redox con contenido de oxígeno y nitrógeno, tales como fenoles di- y tri-hídricos, por ejemplo hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogallol, o derivados de estas clases de compuestos. Los compuestos inorgánicos de tipo sales y complejos, tales como sales de los metales Mn, Ti, Zr Hf, V, Co y Ce, también hallan aplicación con frecuencia. En este caso se prefieren las sales de metal de transición que se seleccionan del grupo de sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, particularmente preferible del grupo de los complejos (amina) de cobalto, de los complejos (acetato) de cobalto, de los complejos (carbonilo) de cobalto, de los cloruros de cobalto o manganeso así como del sulfato de manganeso. Así mismo pueden emplearse compuestos de cinc o compuestos de bismuto para impedir la corrosión en el objeto a lavar.

Enzimas

Al producto limpiador pueden adicionarse entre 0 y 5% en peso de enzimas con respecto a la totalidad de la preparación para aumentar el desempeño del producto limpiador o para garantizar el desempeño de limpieza en igual calidad en condiciones más suaves. Las enzimas usadas con mayor frecuencia incluyen lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. También pueden usarse, por ejemplo, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidases.

ES 2 325 682 T3

Proteasas preferidas son, por ejemplo, BLAP®140 (Biozym), Optimase® M-440 y Opticlean® M-250 (Solvay Enzymes), Maxacal® CX, Maxapem®, Esperase® (Gist Brocades), Savinase® (Novo) o Purafect OxP (Genencor). Celulasas y lipasas particularmente adecuadas son Celluzym® 0,7T y Lipolase® 30T (Novo Nordisk). Una aplicación particular como amilasas encuentran Duramil®, Termamil® 60 T y Termamil® 90 T (Novo), Amilase-LT® (Solvay Enzymes), Maxamil® P5000 (Gist Brocades) o Purafect® OxAm (Genencor).

Otros aditivos

Aceites de parafina y aceites de silicona pueden usarse opcionalmente como anti-espumantes y para la protección de superficies plásticas y metálicas. Los anti-espumantes se dosifican generalmente en porciones de 0,001% hasta 5%. Además, pueden adicionarse colorantes como, por ejemplo, azul patente, agentes conservantes como por ejemplo Kathon CG, perfumes y otras sustancias fragantes.

De acuerdo con la invención, los copolímeros pueden emplearse en formulaciones limpiadoras tanto para el sector doméstico como para el sector comercial. Los tipos de limpiadores comerciales contienen en la mayoría de casos un sistema reforzador (builder) a base de trifosfato pentasódico, y/o citrato de sodio y/o formadores de complejos como, por ejemplo, acetato de nitrilo. Con frecuencia en contraste con los limpiadores domésticos se trabaja con sosa cáustica o potasa cáustica como portadores de alcalinidad. También en calidad de agentes blanqueadores se emplean con frecuencia compuestos de cloro tales como dicloroisocianurato de sodio.

Ejemplos 1-14

Descripción de metodología para la verificación de la inhibición de la transferencia de color

• Formulaciones de agentes limpiadores en forma de polvo

La verificación de la efectividad de los inhibidores de decoloración en formulaciones limpiadoras en polvo se llevó a cabo en una máquina lavaplatos del tipo Bosch SMS 5062, programa 65°C fuerte a una dureza de agua de 9°dH [dureza alemana]. Para este propósito se compararon unas con otras las formulaciones limpiadoras según ejemplos 1 a 6 y 7 a 12. La dosificación de las formulaciones limpiadoras se realizó a través de la cámara de dosificación de la máquina lavaplatos cada vez con 40 g (Ejemplos 1-6) o cada vez con 20 g (Ejemplos 7-12). Al inicio del ciclo principal de lavado se adicionaron 50 g de ketchup de tomate al agua de lavado de la máquina lavaplatos.

Como cuerpos plásticos de prueba sirvieron polietileno (bandeja para corte, usual en el comercio, y tapadera de lata de congelación) y polipropileno (parte inferior de lata de congelación, habitual en el comercio).

Todos los datos de la tabla para los ejemplos 1 a 14 están en porcentajes de peso. La denominación inhibidor de decoloración (VI) se da para el copolímero 1 que se utiliza de acuerdo con la invención para impedir la decoloración de los objetos plásticos. El copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 4500, contiene hasta 25,5% en peso de anhídrido de ácido maléico en calidad de unidad monomérica (A) así como hasta 74,5% en peso de α -olefina de C₂₂ en calidad de unidad monomérica (B). El copolímero 1 se encuentra en forma de la sal de sodio. En calidad de enzima se usan amilasas y proteasas en la proporción 1:1 1.

TABLA 1

Componentes del limpiador	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Inhibidor de decoloración	0,000	0,500	1,000	1,250	2,500	5,000
Citrato trisódico	25,000	25,000	25, 000	25, 000	25, 000	25, 000
Carbonato de sodio	15,800	15,800	15,800	15,800	15,800	15,800
Bicarbonato de sodio	52, 200	51, 700	51, 200	50, 950	49, 700	47,200
Fosfonato	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
Percarbonato de sodio	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
TAED	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400
Enzimas	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400

Componentes del limpiador	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Plurafac LF 500	0,850	0,850	0,850	0,850	0,850	0,850
Benzotriazol	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Suma	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

TABLA 2

Componentes del limpiador	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Inhibidor de decoloración	0,000	0,500	1,000	1,250	2,500	5,000
Disilicato	2,700	2,700	2,700	2,700	2,700	2,700
Tripolifosfato de sodio	55,000	55,000	55,000	55,000	55,000	55,000
Carbonato de sodio	25,800	25,300	24,800	24,550	23,300	20,800
Bicarbonato de sodio	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200
Sokalan CP 5	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500
Percarbonato de sodio	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
TAED	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Enzima	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400
Plurafac LF 500	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Benzotriazol	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250
Perfume	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Suma	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

• *Formulaciones limpiadoras en forma de gel*

La verificación de la efectividad del inhibidor de decoloración en formulaciones limpiadoras en forma de gel se realizó según ejemplo 13 con 14 y se llevó a cabo en una máquina lavaplatos del tipo General Electric Profile, programa normal, wash/heated dry (lavado/secado caliente), a una dureza del agua de 10°dH y temperatura de entrada de agua de 60°C. La dosificación de las formulaciones limpiadoras se realizó en cada caso con 45 g para el ciclo de prelavado y 60 g para el ciclo principal de lavado a través de la cámara de dosificación de la máquina lavadora. Antes del inicio del programa de lavado de platos se adicionaron 50 g de ketchup de tomate a la máquina lavaplatos. En calidad de cuerpos plásticos de prueba sirvieron polietileno (bandeja para corte, habitual en el comercio, y tapadera de lata de refrigeración) y polipropileno (parte inferior de lata de refrigeración, usual en el comercio).

TABLA 3

Componentes del limpiador	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Inhibidor de decoloración	0,000	0,800
Agua desendurecida	81,650	80,850
Kathon CG	0,100	0,100
Poliacrilato	1,200	1,200
Tripolifosfato de potasio	6,000	6,000

ES 2 325 682 T3

Componentes del limpiador	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Tripolifosfato de sodio	10,000	10,000
Plurafac LF 500	0,200	0,200
Perfume	0,100	0,100
Enzimas	0,700	0,700
Azul patente	0,050	0,050
Suma	100,000	100,000

Resultados de ensayo

Tanto antes como también después del ciclo de limpieza por medio de un instrumento de medición de sitio de color de la empresa Mahlo, Tipo 4790-KI, se determinaron los valores de sitio de color a y b en 10 puntos definido de las superficies correspondientes de los cuerpos de ensayo. El lugar de color de la superficie de prueba se establece mediante la formación del promedio a partir de los valores medidos. Una decoloración del cuerpo plástico de prueba corresponde a un desplazamiento del sitio de color y puede representarse como vector. La longitud del vector es una medida para la decoloración de la superficie. El acortamiento de la longitud del vector de los ensayos usando el inhibidor de decoloración (VI) frente al ensayo sin el inhibidor de decoloración es una medida para la inhibición de la decoloración (100% = ninguna decoloración).

TABLA 4

Ejemplo No.	Cantidad total de VI [g]	Inhibición	Inhibición	Inhibición	Promedio de inhibición
1	0	0	0	0	0
2	0,2	49	28	37	38
3	0,4	53	59	42	51
4	0,5	85	79	79	81
5	1,0	90	93	72	85
6	2,0	92	96	85	91
7	0	0	0	0	0
8	0,1	35	28	58	40
9	0,2	44	32	59	45
10	0,25	79	57	74	70
11	0,5	90	81	75	82
12	1,0	92	89	80	87
13	0	0	0	0	0
14	0,84	81	47	52	60

De la tabla 4 puede verse que las formulaciones limpiadoras que contienen un inhibidor de decoloración pueden impedir efectivamente la decoloración de objetos plásticos en contraposición a las formulaciones limpiadoras que no contienen inhibidor de decoloración. La comparación del ejemplos 14 con los ejemplos 4 y 5 o bien 11 y 12 muestra además que las formulaciones limpiadoras que contienen un sistema de blanqueamiento adicional al inhibidor de decoloración pueden impedir aún mejor la decoloración de objetos plásticos. En los ejemplos 4 o bien 11 se encuentra una inhibición mejorada de la decoloración en los objetos plásticos investigados a pesar de haberse usado una cantidad más pequeña de inhibidor de decoloración que en el ejemplo 14. La sola presencia de un sistema de blanqueamiento (sin inhibidor de decoloración) no conduce a resultados satisfactorios en el impedimento de la decoloración de objetos plásticos (ejemplos 1, 7).

ES 2 325 682 T3

Ejemplos 15 - 25

Metodología de ensayo

5 En una máquina lavaplatos comercialmente usual se lavaron nuevos objetos plásticos comercialmente habituales del sector doméstico junto con una mugre de ensayo definida con contenido de colorante, la cual se echó en un vaso de 100 ml por separado a la máquina lavaplatos. Como formulación limpiadora se usó un limpiador de platos comercialmente habitual al cual se adicionaron inhibidores de decoloración de acuerdo con la medición. Para la valoración del ensayo se realizó una medición de reflectancia en los objetos plásticos, respectivamente en 4 sitios antes y después del ciclo de lavado (d. lav./ant. lav.). Como resultado de ensayo se indicó la reflectancia (reflec.) después del ciclo de lavado, expresada en % del valor de partida (100% = sin decoloración). En este caso los valores promedio se formaron por los diferentes puntos de medición, los diferentes objetos plásticos y los ensayos de reproducción (en total 3 ensayos por ejemplo).

TABLA 5

Parámetros de ensayo

Formulación limpiadora (FL)	Según tabla 2, ejemplo 7
Cantidad de FL	20 g
Inhibidor de decoloración (ID)	Según tabla 6
Cantidad de ID	2 % en peso con respecto a la formulación limpiadora (sustancia sólida)
Máquina lavaplatos	Miele G 661 SC/G 686 SC
Mugre de ensayo	50 g de ketchup de tomate
Dureza de agua	17° dH
Temperatura	65°C
Objetos plásticos	Bandeja para corte, hecha de polietileno Tapadera de lata de congelación, hecha de polietileno Parte inferior de lata de refrigeración, hecha de polipropileno
Instrumento de medición de reflectancia	ELREPHO 2000; d/ 8° ; 460 nm
Medición de reflectancia antes o después del ciclo de lavado	Puntos de medición: parte inferior = 8; tapadera = 4; bandeja = 3
Cálculo de la reflectancia	% reflect. = reflect. después de lavad.x100/reflec, (antes de lavad.) Formación de promedio por puntos de medición, cuerpos de ensayo y reproducciones

TABLA 6

Resultados

Ejemplo	Inhibidor de decoloración (ID)	Reflectancia [%]
15	Cop. 1-Dodeceno / MSA (63/37)	90
16	Cop. 1-Dodeceno / PIB / MSA (62/15/23), en forma de la sal de Na	90

ES 2 325 682 T3

5	17	Cop. 1-Dodeceno / PIB / MSA (57/24/19) en forma de la sal de Na	91
	18	Cop. 1-Dodeceno / PIB / MSA (50/34/16) en forma de la sal de Na	88
	19	Cop. 1-Dodeceno / PIB / MSA (43/43/14) en forma de la sal de Na	94
	20	Cop. 1-Dodeceno / PIB / MSA (35/52/13) en forma de la sal de Na	92
	21	Cop. 1-Dodeceno / PIB / MSA (59/6/35) en forma de la sal de Na	91
10	22	Cop. α -olefinas de C ₂₀ -C ₂₄ / MSA (76/24), en forma de la sal de Na	95
	23	Cop. α -olefinas de C ₂₀ -C ₂₄ / MSA (76/24), en forma de la sal de NH ₄	94
	24	Cop. 1-Dodeceno / α -olefinas de C ₂₀ -C ₂₄ / MSA (42/28/30)	92
	25	Sin inhibidor de decoloración	56
15	Datos del inhibidor de decoloración polimérico en % en peso		

Abreviaturas: MSA: anhídrido maléico, PIB: poliisobuteno (masa molar promedio = 1000), Cop.: Copolímero que contiene unidades monoméricas siguientes.

A diferencia de los ejemplos de comparación (1, 7, 13, 25), en los que no se usó inhibidor de decoloración, en todos los ejemplos (2-6, 8-12, 14-24) en los que se usa el inhibidor de decoloración de acuerdo con la invención se observa una reducción significativa de la decoloración de todas las superficies plásticas investigadas.

Documentos indicados en la descripción

Esta lista de documentos indicados por el solicitante se registró exclusivamente para la información del lector y no es parte componente del documento europeo de patente. Se compiló con el mayor esmero; La OEP no asume ninguna responsabilidad por errores u omisiones que se encontraren.

Documentos de patentes indicados en la descripción

- EP 462829 A [0003] [0011] [0011] [0011]
- WO 9826036 A [0004]
- US 5827808 A [0005]
- US 5422028 A [0047]
- US 5294362 A [0047]
- US 5292447 A [0047]
- US 5039447 A [0048]
- DE 19616693 A [0056]
- DE 19616767 A [0056]
- EP 525239 A [0056]
- WO 9427970 A [0056]
- WO 9428102 A [0056]
- WO 9428103 A [0056]
- WO 9500626 A [0056]
- WO 9514759 A [0056]
- WO 9517498 A [0056]
- DE 19616769 A [0056]

ES 2 325 682 T3

- DE 19616770 A [0056]
- WO 9514075 A [0056]
- 5 • DE 4443177 A [0056]
- EP 446982 A [0058]
- EP 453003 A [0058]
- 10 • DE 19529905 A [0059]
- DE 19620267 A [0059]
- 15 • DE 19536082 A [0059]
- DE 19605688 A [0059]
- DE 19620411 A [0059]
- 20 • DE 4416438 A [0059]
- EP 272030 A [0059]
- 25 • EP 693550 A [0059]
- EP 392592 A [0059]
- EP 443651 A [0059]
- 30 • EP 458397 A [0059]
- EP 458398 A [0059]
- 35 • EP 549271 A [0059]
- EP 549272 A [0059]
- EP 544490 A [0059]
- 40 • EP 544519 A [0059]
- DE 19613103 A [0059]
- 45 • WO 9527775 A [0059]
- EP 851023 A [0075] [0076]
- DE 19819187 A [0075] [0076]
- 50
- 55
- 60
- 65

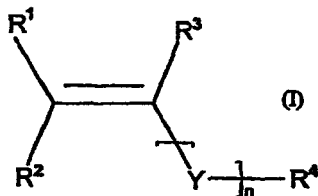
REIVINDICACIONES

1. Uso de formulaciones limpiadoras que tienen los siguientes componentes:

a) Copolímeros que contienen

a1) 10 a 60% en peso de al menos una unidad monomérica (A) del grupo de los ácidos mono- o di-carboxílicos de C_3 - C_{10} monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos,

a2) 40 a 90% en peso de al menos una unidad monomérica (B) de la fórmula general (I),



en la que

R^1 , R^2 y R^3 representan, independientemente uno de otro, H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , COOH o OH,

Y representa $-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-$, $-O-C(-O)-$, $-O-C(=O)-O-$ o $-C(=O)-NH-$,

n es igual a 0 ó 1,

R^4 es un residuo alifático, lineal o ramificado, cíclico o acíclico con 7 a 100 átomos de carbono,

y

a3) 0 a 30% en peso de al menos otra unidad monomérica, capaz de copolimerizarse con las unidades monoméricas (A) y (B), del grupo compuesto por (met)acrilatos de C_1 - C_6 , ésteres de vinilo de C_1 - C_6 , olefinas de C_2 - C_6 , estirenos, acrilnitrilos, acrilamidas, vinilformamidas, alcoholes alílicos, vinilfosfonatos, heterociclos sustituidos con vinilo y ácidos organosulfónicos insaturados,

b) un sistema de blanqueamiento que contiene al menos un componente del grupo de agentes blanqueadores, activador de blanqueamiento y catalizador de blanqueamiento, para impedir la decoloración de objetos plásticos durante el ciclo de limpieza en máquinas lavaplatos.

2. Uso de formulaciones limpiadoras según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la unidad monomérica (A) es ácido maléico, anhídrido maléico y/o ácido acrílico.

3. Uso de formulaciones limpiadoras según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque la unidad monomérica (B) es 1-dodeceno, 1-octadeceno, poliisobuteno-1000, α -olefina de C_{22} y/o una mezcla olefínica de α -olefinas de C_{20} - C_{24} .

4. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la unidad monomérica (C) es ciclopenteno, hexeno y/o diisobuteno técnico.

5. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los copolímeros se emplean en forma de ácido libre, de una sal del mismo o del anhídrido, en especial en forma de la sal de sodio o de amonio.

6. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 bis 5, **caracterizado** porque los copolímeros contienen en calidad de unidad monomérica (A) el anhídrido maléico y en calidad de unidad monomérica (B) el 1-dodeceno, α -olefina de C_{22} , α -olefinas de C_{20} - C_{24} , una mezcla de 1-dodeceno con poliisobuteno-1000 o una mezcla de 1-dodeceno con α -Olefinen de C_{20} - C_{24} y están presentes en forma de sal de sodio o de amonio.

7. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el peso molecular promedio por peso de los copolímeros alcanza de 1 000 a 200 000, preferible 2 000 a 50 000, particularmente preferible 2 000 a 20 000.

8. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque los copolímeros se hacen reaccionar adicionalmente con alcoholes o aminas formando enlaces de éster o de amida.

9. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque los copolímeros están contenidos en la formulación limpiadora de 0,01 a 10% en peso, preferible de 0,05 a 5% en peso, particularmente preferible de 0,1 a 5% en peso.

5 10. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque los copolímeros se emplean en la formulación limpiadora en forma de solución acuosa o dispersiones acuosas, en forma sólida como polvo o gránulos o en forma de micro-cápsulas o cápsulas de gelatina.

10 11. Uso de formulaciones limpiadoras según la reivindicación 10, **caracterizado** porque los gránulos contienen los copolímeros y de 10 a 50% en peso de sulfato de sodio, carbonato de sodio, hidrocbonato de sodio y/o poliacrilatos.

15 12. Uso de formulaciones limpiadoras según la reivindicación 10 ó 11, **caracterizado** porque los copolímeros se incorporan en determinados compartimientos de la formulación limpiadora y en caso de una formulación limpiadora en forma de tableta los compartimientos son en especial capas de tabletas y/o formas introducidas a la tableta, pegadas a la tableta o que envuelven la tableta.

20 13. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el agente de blanqueamiento es perborato de sodio en forma del mono- o tetraahidrato, percarbonato de sodio, los hidratos de percarbonato de sodio, hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de potasio, hipoclorito de magnesio, dicloroisocianurato de potasio y/o dicloroisocianurato de sodio.

14. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque el activador de blanqueamiento es TAED, NOSI, n-NOBS, iso-NOBS, MMA y/o TMAQ.

25 15. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque el catalizador de blanqueamiento es un complejo (amino) de cobalto, un complejo (acetato) de cobalto, un complejo (carbonilo) de cobalto, un cloruro de cobalto, un cloruro de manganeso, sulfato de manganeso y/o $[(TMTACN)_2Mn^{IV}Mn^{IV}(\mu-O)_3]2+(PF_6^-)_2$.

30 16. Uso de formulaciones limpiadoras según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque en la formulación limpiadora están contenidos a) al menos un agente blanqueador a base de oxígeno de 0,5 a 30% en peso, preferible de 1 a 20% en peso, particularmente preferible de 3 a 15% en peso, y/o

35 b) al menos un agente blanqueador que contiene cloro de 0,1 a 20% en peso, preferible de 0,2 a 10% en peso, particularmente preferible de 0,3 a 8% en peso, y/o

c) al menos un activador de blanqueamiento de 0,1 a 10% en peso, preferible de 1 a 9% en peso, particularmente preferible de 1,5 a 8% en peso, y/o

40 d) al menos un catalizador de blanqueamiento de 0,0001 a 5% en peso, preferible de 0,0025 a 1% en peso, particularmente preferible de 0,01 a 0,25% en peso.

45 17. Uso de copolímeros según la composición definida en una de las reivindicaciones 1 a 8 para evitar la decoloración de objetos plásticos durante el ciclo de limpieza en máquinas lavaplatos.

50

55

60

65