

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 550**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2019** **E 19209442 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2022** **EP 3822335**

54 Título: **Composiciones de limpieza y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HUEFFER, STEPHAN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 933 550 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

Composiciones de limpieza y su uso

La presente invención se dirige a composiciones de limpieza que contienen:

5 (A) al menos un agente quelante seleccionado entre las sales de metales alcalinos del ácido metilglicindiacético (MGDA) y del ácido cítrico,

(B) glicina o alanina o una sal de metal alcalino o de amonio de al menos uno de los anteriores,

en una relación en peso (A):(B) de 10:1 a 1:10.

10 Las composiciones de limpieza modernas deben cumplir muchos requisitos. Tienen que trabajar en distintas condiciones, por ejemplo, a distintas temperaturas. Tienen que dar excelentes resultados, en el caso de los limpiadores de superficies duras y, en concreto, las formulaciones para el lavado automático de vajillas tienen que proporcionar excelentes resultados con respecto a las manchas y las películas. En el caso de que se vaya a limpiar vidrio, es necesario inhibir la corrosión del mismo o, al menos, reducirla considerablemente. Las composiciones de limpieza deben ser respetuosas con el medio ambiente y tienen que actuar incluso en condiciones en las que sólo se dispone de la llamada "agua dura", por ejemplo, agua con un contenido comparativamente alto de sales de Mg^{2+} y Ca^{2+} .

15 En el documento WO 94/29421 se divulgan conocer agentes quelantes que son respetuosos con el medio ambiente. En el documento EP 0 783 034 A2 se indica que dichos agentes quelantes deben utilizarse en una forma lo más pura posible, y que las cantidades elevadas de impurezas conducen a una menor estabilidad de almacenamiento.

20 En el documento WO 2013/165234 se sugiere sustituir el ácido cítrico por glicina para mejorar la estabilidad de una lipasa en una formulación para el lavado automático de vajillas. En las pruebas, la glicina actúa de estabilizante enzimático.

Sin embargo, en este último caso, el rendimiento de la limpieza sigue siendo mejorable.

25 Además, se ha comprobado que, en muchos casos, los residuos grasos se acumulan en el filtro de grasa o en los tamices de las el lavado automático de vajillas. Estos residuos suelen contener tensioactivos y grasas que se han eliminado de la vajilla, o productos de degradación de la suciedad. El depósito de residuos es desventajosa porque estos filtros o tamices necesitan ser limpiados cuando se llenan de tensioactivos y grasas. Además, estos residuos grasos pueden volverse malolientes si la máquina no se utiliza durante algún tiempo, e incluso pueden convertirse en un peligro para la higiene. Aunque se han divulgado soluciones a este problema, véanse, por ejemplo, los documentos WO 2015/000744 y WO 2017/005793, se agradecen otras soluciones.

30 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones de limpieza respetuosas con el medio ambiente y con excelentes propiedades de limpieza, como por ejemplo, de manchas y películas. También es un objetivo proporcionar usos para dichas composiciones detergentes y proporcionar un método de fabricación.

En consecuencia, se han descubierto las composiciones detergentes definidas al principio, en adelante también denominadas composiciones de la invención o composiciones según la presente invención.

Las composiciones de la invención contienen;

35 (A) al menos un agente quelante, en lo sucesivo denominado en general agente quelante (A) o simplemente (A), en el que el agente quelante (A) se selecciona entre las sales de metales alcalinos del ácido metilglicindiacético (MGDA) y del ácido glutámico diacético (GLDA) y del ácido cítrico,

(B) glicina o alanina o una sal de metal alcalino o de amonio de al menos una de las anteriores, en lo sucesivo también denominada brevemente (B), o a la glicina (B) o a la alanina (B), respectivamente,

40 en una relación en peso (A):(B) de 10:1 a 1:10.

El agente quelante (A) y la glicina (B) y la alanina (B) se describirán con más detalle a continuación.

45 Las sales de metales alcalinos pueden seleccionarse entre las sales de litio y potasio y las sales de sodio y sus combinaciones. Los ejemplos preferidos de cationes de metales alcalinos son sodio y potasio y combinaciones de sodio y potasio y, de forma aún más preferida en el compuesto según la fórmula general (I a) y (I b), todos los M son iguales y todos son Na. Lo mismo puede decirse de las sales de metales alcalinos del ácido cítrico *mutatis mutandis*.

Los agentes quelantes (A) preferidos se seleccionan entre la sal tetrasódica del GLDA y la sal trisódica del MGDA y del GLDA y del ácido cítrico y la sal disódica del MGDA y del ácido cítrico y sus combinaciones.

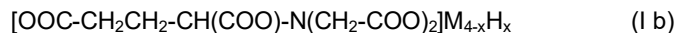
Por ejemplo, tienen la fórmula general de:



en la que M se selecciona entre cationes de amonio y de metales alcalinos, iguales o diferentes, por ejemplo, cationes de sodio, potasio y combinaciones de los anteriores. Aún más preferido en el compuesto según la fórmula general (I a), todos los M son iguales y todos son Na,

y x en la fórmula (I a) está en el intervalo de cero a 1,0, preferentemente de 0,015 a 0,5.

5 En la fórmula (I b):



M es como se ha definido anteriormente, y x en la fórmula (I b) está en el intervalo de cero a 2,0, preferentemente de 0,015 a 1,0. M se ha definido anteriormente.

10 El MGDA y sus respectivas sales de metales alcalinos se seleccionan de entre las mezclas racémicas, los isómeros D y los isómeros L, y de entre las mezclas de los isómeros D y L distintas de las mezclas racémicas. Preferentemente, el MGDA y sus respectivas sales de metales alcalinos se seleccionan de la mezcla racémica y de las mezclas que contienen un intervalo del 55 al 85 % molar del isómero L, siendo el resto isómero D. Se prefieren especialmente las mezclas que contienen un intervalo entre el 60 y el 80 % molar del isómero L, siendo el resto isómero D. Otras realizaciones particularmente preferidas son las mezclas racémicas.

15 El GLDA y sus respectivas sales de metales alcalinos se seleccionan de entre las mezclas racémicas, los isómeros D y los isómeros L, y de entre las mezclas de los isómeros D y L distintas de las mezclas racémicas. Preferentemente, el GLDA y sus respectivas sales de metales alcalinos se seleccionan de la mezcla racémica y de las mezclas que contienen un intervalo del 55 al 99 % molar del isómero L, siendo el resto isómero D. Se prefieren especialmente las mezclas que contienen un intervalo entre el 60 y el 98,5 % molar del isómero L, siendo el resto isómero D. Otras realizaciones particularmente preferidas son las mezclas racémicas.

20 En cualquier caso, el agente quelante (A) puede portar un catión distinto del metal alcalino. Por lo tanto, es posible que cantidades pequeñas, como del 0,01 al 5 % molar del total de MGDA, GLDA o ácido cítrico, respectivamente, porten cationes de metales alcalinotérreos, como un catión Mg^{2+} o Ca^{2+} , o Fe^{2+} o Fe^{3+} .

25 En una realización de la presente invención, el agente quelante (A) puede contener una o más impurezas que pueden originarse de la síntesis del respectivo agente quelante (A). En los casos del MGDA y GLDA, dichas impurezas pueden seleccionarse entre el ácido propiónico, el ácido láctico, la alanina, el ácido nitrilotriacético (NTA) o similares y sus respectivas sales de metales alcalinos. En el caso de la IDS, dichas impurezas pueden seleccionarse entre el ácido maleico, las monoamidas del ácido maleico/fumárico y la asparagina racémica. Estas impurezas suelen estar presentes en cantidades pequeñas. "Cantidades pequeñas", en este contexto, se refiere a un total del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al agente quelante (A), preferentemente hasta el 2,5 % en peso. En el contexto de la presente invención, estas cantidades pequeñas se desprecian al determinar la composición de la composición de la invención.

30 Las composiciones de la invención contienen además (B) un aminoácido seleccionado entre glicina y alanina o una sal de metal alcalino o de amonio de al menos uno de los anteriores.

35 Las sales de amonio preferidas de la alanina (B) y de la glicina (B) se seleccionan entre las sales de (alquil C_1 - C_4)amonio, tales como dimetilamonio, trimetilamonio, etilamonio, dietilamonio, trietilamonio, y de sales de ω -hidroxialquil(en C_2 - C_4)amonio, tales como 2-hidroxi-etilamonio, N,N-dihidroxi-etilamonio, y N,N,N-trihidroxi-etilamonio.

La alanina (B) puede proporcionarse como D,L-alanina o como uno de los enantiómeros, por ejemplo, como L-alanina o D-alanina, o en forma enriquecida enantioméricamente, por ejemplo, como L-alanina:D-alanina en una proporción molar de 3:1 o 10:1.

40 En una realización de la presente invención, tanto (A) como (B) son sales de sodio.

La relación en peso de (A) a (B) en las composiciones de la invención está en el intervalo de 10:1 a 1:10, preferentemente 5:1 a 1:4. Al determinar la relación en peso de (A) y (B), en cada caso el cálculo se basa en el ácido libre (ion bipolar).

45 En una realización de la presente invención, la suma de (A) y (B) constituye un intervalo del 10 al 50 % en peso de dicha composición, con respecto al contenido total de sólidos, y preferentemente es del 15 al 35 % en peso. El contenido de sólidos se determina por evaporación al vacío a 80 °C.

A temperatura ambiente, la composición de la invención puede ser líquida, sólida o estar en forma de pasta o suspensión. En una realización preferida, las composiciones de la invención son líquidas a temperatura ambiente.

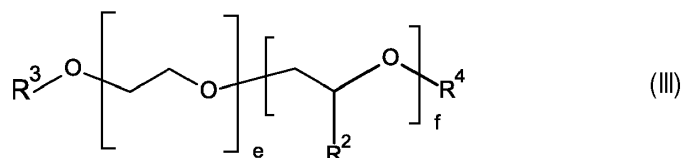
En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención son neutras o alcalinas. Por ejemplo,

50 Las composiciones limpiadoras de la invención pueden contener componentes distintos de (A) y (B). Se prefiere que la composición de la invención contenga al menos un componente adicional, por ejemplo, al menos un tensioactivo, al menos un agente blanqueador, al menos un homopolímero de ácido (met)acrílico o un copolímero de ácido acrílico

con al menos un comonómero seleccionado entre el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y el AMPS, o al menos una enzima, por ejemplo, una proteasa o una lipasa o una amilasa.

- 5 Los tensioactivos no iónicos preferidos son los alcoholes alcoxilados, los copolímeros en di- y multibloque de óxido de etileno y óxido de propileno y los productos de reacción del sorbitán con el óxido de etileno o el óxido de propileno, los poliglucósidos de alquilo (APG), los éteres mixtos de hidroxialquilo y los óxidos de amina.

Los ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son, por ejemplo, los compuestos de fórmula general (III):



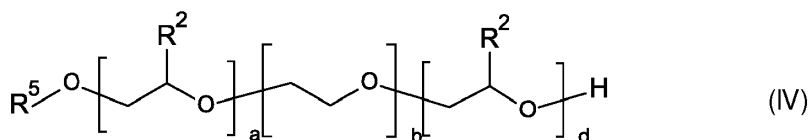
en la que las variables se definen como sigue:

- 10 R^2 es idéntico o diferente y se selecciona entre hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal, preferentemente, en cada caso, es idéntico y es etilo, y en concreto preferentemente es hidrógeno o metilo,
- R^3 se selecciona entre alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, ramificado o lineal, por ejemplo, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$ o $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,
- 15 R^4 se selecciona entre alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo o isodecilo.

Las variables e y f están en el intervalo de cero a 300, siendo la suma de e y f al menos uno, y preferentemente están en el intervalo de 3 a 50. Preferentemente, e está en el intervalo de 1 a 100, y f está en el intervalo de 1 a 30.

- 20 En una realización, los compuestos de la fórmula general (III) pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios, dándose preferencia a los copolímeros en bloque.

Otros ejemplos preferidos de alcoholes alcoxilados son, por ejemplo, los compuestos de fórmula general (IV):

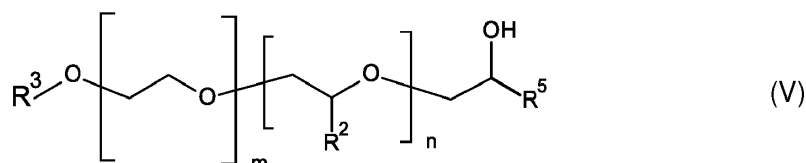


en la que las variables se definen como sigue:

- 25 R^2 es idéntico o diferente y se selecciona entre hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal, preferentemente, en cada caso, es idéntico y es etilo, y en concreto preferentemente es hidrógeno o metilo,
- R^5 se selecciona entre alquilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, ramificado o lineal, en concreto $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{n-C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,
- a es un número en el intervalo de cero a 10, preferentemente de 1 a 6,
- b es un número en el intervalo de 1 a 80, preferentemente de 4 a 20,
- 30 d es un número en el intervalo de cero a 50, preferentemente de 4 a 25.

La suma $a + b + d$ está preferentemente en el intervalo de 5 a 100, incluso más preferentemente en el intervalo de 9 a 50.

Los ejemplos preferidos de éteres mixtos de hidroxialquilo son los compuestos de fórmula general (V):



- 35 en la que las variables se definen como sigue:

R^2 es idéntico o diferente y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1 - C_{10} lineal, preferentemente, en cada caso, es idéntico y es etilo, y en concreto preferentemente es hidrógeno o metilo,

R^3 se selecciona entre alquilo C_8 - C_{22} , ramificado o lineal, por ejemplo, iso- $C_{11}H_{23}$, iso- $C_{13}H_{27}$, n- C_8H_{17} , n- $C_{10}H_{21}$, n- $C_{12}H_{25}$, n- $C_{14}H_{29}$, n- $C_{16}H_{33}$ o n- $C_{18}H_{37}$,

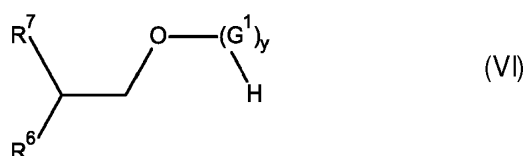
- 5 R^5 se selecciona entre alquilo C_6 - C_{20} , por ejemplo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, isodecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo.

Las variables m y n están en el intervalo de cero a 300, siendo la suma de n y m al menos uno, y preferentemente están en el intervalo de 5 a 50. Preferentemente, m está en el intervalo de 1 a 100, y n está en el intervalo de 0 a 30.

- 10 Los compuestos de fórmula general (IV) y (V) pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios, dándose preferencia a los copolímeros en bloque.

Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan de copolímeros en di- y multibloque, compuestos por óxido de etileno y óxido de propileno. Algunos tensioactivos no iónicos adecuados adicionales se seleccionan de ésteres de sorbitán etoxilados o propoxilados. También son adecuados los óxidos de amina o los poliglucósidos de alquilo, en especial los poliglucósidos de alquilo C_4 - C_{16} lineal y los poliglucósidos de alquilo C_8 - C_{14} ramificado, tales como los compuestos de fórmula promedio general (VI):

15



en la que:

R^6 es alquilo C_1 - C_4 , en particular etilo, n-propilo o isopropilo,

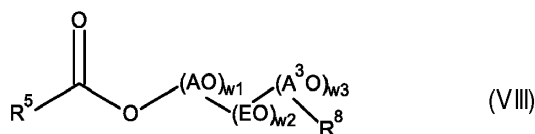
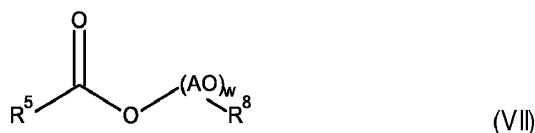
R^7 es $-(CH_2)_2-R^6$,

- 20 G^1 se selecciona entre los monosacáridos con 4 a 6 átomos de carbono, en especial entre la glucosa y la xilosa,

y está en el intervalo de 1,1 a 4, siendo y un número promedio.

Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos son los compuestos de fórmula general (VII) y (VIII):

25



AO se selecciona entre el óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de butileno,

EO es el óxido de etileno, CH_2CH_2-O ,

R^8 se seleccionado de alquilo C_8 - C_{18} , ramificado o lineal, y R^5 se define como anteriormente.

- 30 A^3O se selecciona entre el óxido de propileno y el óxido de butileno,

w es un número en el intervalo de 15 a 70, preferentemente de 30 a 50,

w1 y w3 son números en el intervalo de 1 a 5, y

w2 es un número en el intervalo de 13 a 35.

- 35 En los documentos EP-A 0 851 023 y DE-A 198 19 187 puede encontrarse un resumen de otros tensioactivos no iónicos adecuados.

También pueden estar presentes mezclas de dos o más tensioactivos no iónicos diferentes seleccionados de los anteriores.

Otros tensioactivos que pueden estar presentes se seleccionan entre los tensioactivos anfóteros (bipolares) y los tensioactivos aniónicos y sus mezclas.

- 5 Son ejemplos de tensioactivos anfóteros aquellos que tienen una carga positiva y otra negativa en la misma molécula en condiciones de uso. Los ejemplos preferidos de tensioactivos anfóteros son los llamados tensioactivos de betaína. Muchos ejemplos de tensioactivos de betaína portan un átomo de nitrógeno cuaternizado y un grupo ácido carboxílico por molécula. Un ejemplo particularmente preferido de tensioactivos anfóteros es la cocamidopropil betaína (lauramidopropil betaína).

- 10 Los ejemplos de tensioactivos de óxido de amina son compuestos de fórmula general (IX):



en la que R^9 , R^{10} y R^{11} se seleccionan independientemente entre sí de restos alifáticos, cicloalifáticos o de (alquilen C_2-C_4)(alquil $C_{10}-C_{20}$)amido. Preferentemente, R^9 se selecciona entre alquilo C_8-C_{20} o (alquil C_2-C_4)amido, y R^{10} y R^{11} son ambos metilo.

- 15 Un ejemplo particularmente preferido es el lauril dimetil aminóxido, a veces también llamado óxido de lauramina. Otro ejemplo particularmente preferido es el dimetilaminóxido de cocamidilpropilo, a veces también llamado óxido de cocamidopropilamina.

- 20 Algunos ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son las sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo C_8-C_{12} , de poliéter sulfatos de alcohol graso $C_{12}-C_{18}$, de semiésteres del ácido sulfúrico de alquilfenoles C_4-C_{12} etoxilados (etoxilación: 1 a 50 mol de óxido de etileno/mol), ésteres alquílicos de sulfácidos grasos $C_{12}-C_{18}$, por ejemplo, de ésteres metílicos de sulfácidos grasos $C_{12}-C_{18}$, además de ácidos alquilsulfónicos $C_{12}-C_{18}$ y de ácidos alquilarilsulfónicos $C_{10}-C_{18}$. Se da preferencia a las sales de metales alcalinos de los compuestos mencionados anteriormente, en concreto preferentemente a las sales de sodio.

- 25 Otros ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son los jabones, por ejemplo, las sales de sodio o de potasio del ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, carboxilatos de éteres y los fosfatos de alquil éter.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención pueden contener del 0,1 al 60 % en peso de al menos un tensioactivo, seleccionado entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y tensioactivos de óxido de amina.

En una realización preferida, las composiciones de la invención contienen al menos un tensioactivo aniónico.

- 30 Las composiciones de la invención pueden contener al menos un agente blanqueador, también conocido como decolorante. Los agentes blanqueadores pueden seleccionarse entre el blanqueador de cloro y el blanqueador de peróxido, y el blanqueador lejía de peróxido puede seleccionarse entre el blanqueador de peróxido inorgánico y el blanqueador de peróxido orgánico. Se prefieren los blanqueadores de peróxido inorgánico, seleccionados entre el percarbonato de metal alcalino, el perborato de metal alcalino y el persulfato de metal alcalino. Las composiciones de la invención que son líquidas preferentemente no contienen agente blanqueador y enzima.

Los ejemplos de blanqueadores de peróxido orgánico son los ácidos percarboxílicos orgánicos, en especial los ácidos percarboxílicos orgánicos.

- 40 En las composiciones de la invención, los percarbonatos de metales alcalinos, en especial los percarbonatos de sodio, se utilizan preferentemente en forma recubierta. Estos recubrimientos pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Algunos ejemplos son el glicerol, el sulfato de sodio, el silicato, el carbonato de sodio y combinaciones de al menos dos de los anteriores, por ejemplo, combinaciones de carbonato de sodio y sulfato de sodio.

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

- 45 Las composiciones de la invención pueden comprender, por ejemplo, un blanqueador que contiene cloro en el intervalo del 3 al 10% en peso.

- 50 Las composiciones de la invención pueden comprender uno o más catalizadores del blanqueo. Los catalizadores del blanqueo pueden seleccionarse de sales de metales de transición potenciadoras del blanqueo o complejos de metales de transición, tales como, por ejemplo, complejos de manganeso-, hierro-, cobalto-, rutenio- o molibdeno-salen o complejos de carbonilo. Los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno; titanio, vanadio y cobre con ligandos de trípede que contienen nitrógeno y, además, los complejos de cobalto-, hierro-, cobre- y rutenio-amina también pueden usarse como catalizadores del blanqueo.

Las formulaciones según la invención pueden comprender uno o más activadores del blanqueo, por ejemplo, N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de trimetilamonio de acetonitrilo, N-acilimidaz, tales como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o quats de nitrilo (sales de trimetilamonio de acetonitrilo).

- 5 Otros ejemplos de activadores del blanqueo adecuados son la tetraacetiletilendiamina (TAED) y la tetraacetilhexilendiamina.

Las composiciones de la invención pueden comprender uno o más inhibidores de la corrosión. En el presente caso, esto debe entenderse que incluyen aquellos compuestos que inhiben la corrosión del metal. Algunos ejemplos de inhibidores de la corrosión adecuados son los triazoles, en particular benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, también derivados de fenol, tales como, por ejemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol o pirogalol.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención comprenden en total un inhibidor de la corrosión en el intervalo del 0,1 al 1,5 % en peso.

15 Las composiciones de la invención pueden comprender uno o más coadyuvantes, seleccionados entre coadyuvantes orgánicos e inorgánicos. Los ejemplos de coadyuvantes inorgánicos adecuados son el sulfato de sodio o el carbonato de sodio o los silicatos, en concreto el disilicato de sodio y el metasilicato de sodio, las zeolitas, los silicatos en láminas, en concreto los que tienen la fórmula α -Na₂Si₂O₅, β -Na₂Si₂O₅ y δ -Na₂Si₂O₅, también los sulfonatos de ácidos grasos, el ácido α -hidroxipropiónico, los malonatos de metales alcalinos, los sulfonatos de ácidos grasos, los disuccinatos de alquilo y de alqueno, el diacetato de ácido tartárico, el monoacetato de ácido tartárico, el almidón oxidado y los coadyuvantes poliméricos, por ejemplo, los policarboxilatos y el poli(ácido aspártico).

Los ejemplos de coadyuvantes orgánicos son, en especial, los homopolímeros (C) del ácido (met)acrílico o un copolímero del ácido acrílico con al menos un comonomero seleccionado entre el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y el AMPS, en lo sucesivo también denominados conjuntamente como (co)polímeros (C) y por separado como polímeros (C) y copolímeros (C), respectivamente, en cada caso como ácidos libres o parcial o totalmente neutralizados con un metal alcalino, en especial con sodio.

En una realización de la presente invención, los coadyuvantes orgánicos se seleccionan entre los policarboxilatos, por ejemplo, las sales de metales alcalinos de homopolímeros del ácido (met)acrílico o copolímeros del ácido (met)acrílico.

30 Los ejemplos de comonomeros adecuados son los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, como el ácido maleico, el ácido fumárico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico y el ácido citracónico. Un polímero adecuado es, en concreto, el poli(ácido acrílico), que tiene preferentemente un peso molecular promedio P_m en el intervalo de 2000 a 40 000 g/mol, preferentemente de 2000 a 10 000 g/mol, en concreto de 3000 a 8000 g/mol. También son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, en concreto los de ácido acrílico con el ácido metacrílico y los del ácido acrílico o ácido metacrílico con el ácido maleico y/o el ácido fumárico, y en el mismo intervalo de peso molecular.

35 También es posible utilizar copolímeros de al menos un monómero del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ o dicarboxílicos C₄-C₁₀ monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, como el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y el ácido citracónico, con al menos un monómero hidrófilo o hidrófobo como se enumera a continuación.

40 Los monómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, el isobuteno, el diisobuteno, el buteno, el penteno, el hexeno y el estireno, las olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas, como, por ejemplo, el 1-deceno, el 1-dodeceno, el 1-tetradeceno, el 1-hexadeceno, el 1-octadeceno, el 1-eicoseno, el 1-docoseno, el 1-tetracoseno y el 1-hexacoseno, la α -olefina C₂₂, una mezcla de α -olefinas C₂₀-C₂₄ y poliisobuteno con un promedio de 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

45 Los monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, y también monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alqueno. A modo de ejemplo, se pueden mencionar: el alcohol alílico, el isoprenol, el (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, el (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, el (met)acrilato de metoxipolibutilenglicol, el (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), el (met)acrilato de etoxipolietilenglicol, el (met)acrilato de etoxipolipropilenglicol, el (met)acrilato de etoxipolibutilenglicol y el (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Los polialquilenglicoles del presente documento pueden comprender de 3 a 50, en concreto de 5 a 40 y en especial de 10 a 30 unidades de óxido de alqueno por molécula.

50 Los monómeros que contienen grupos de ácidos sulfónicos particularmente preferidos en el presente documento son el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico (AMPS), el ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido metaliloxibencenosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 2-sulfoetilo, el metacrilato de 3-sulfopropilo, la sulfometacrilamida, la sulfometilmetacrilamida, y las sales de dichos ácidos, como sus sales de sodio, potasio o amonio.

Los monómeros que contienen grupos fosfonato particularmente preferidos son el ácido vinilfosfónico y sus sales.

Otro ejemplo de coadyuvantes orgánicos es la inulina carboximetilada.

Además, los polímeros anfóteros también pueden utilizarse como coadyuvantes.

- 5 Las composiciones de la invención pueden comprender, por ejemplo, en total un coadyuvante en el intervalo del 10 al 70 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso. En el contexto de la presente invención, el agente quelante (A) no se cuenta como coadyuvante.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención pueden comprender uno o más coadyuvantes.

- 10 Las composiciones de la invención pueden comprender uno o más antiespumantes, seleccionados, por ejemplo, entre aceites de silicona y aceites de parafina.

En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención comprenden en total un antiespumante en el intervalo del 0,05 al 0,5 % en peso.

Las composiciones de la invención pueden comprender una o más enzimas. Los ejemplos de enzimas son lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidasas.

- 15 En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención pueden comprender, por ejemplo, hasta un 5 % en peso de enzimas, dándose preferencia a entre el 0,1 y el 3 % en peso. Dicha enzima puede estabilizarse, por ejemplo, con la sal de sodio de al menos un ácido carboxílico C₁-C₃ o un ácido dicarboxílico C₄-C₁₀. Se prefieren los formiatos, los acetatos, los adipatos y los succinatos.

- 20 En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención, en especial cuando se utilizan como detergentes para el lavado automático de vajillas, pueden comprender al menos una sal de zinc. Las sales de zinc pueden seleccionarse entre sales de zinc solubles en agua e insolubles en agua. A este respecto, en el contexto de la presente invención, se utiliza la expresión "insoluble en agua" para referirse a aquellas sales de zinc que, en agua destilada a 25 °C, tienen una solubilidad de 0,1 g/l o menor. Las sales de zinc que tienen una mayor solubilidad en agua se denominan, en el contexto de la presente invención, sales de zinc solubles en agua.

- 25 En una realización de la presente invención, la sal de zinc se selecciona de benzoato de zinc, gluconato de zinc, lactato de zinc, formiato de zinc, ZnCl₂, ZnSO₄, acetato de zinc, citrato de zinc, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ y galato de zinc, preferentemente ZnCl₂, ZnSO₄, acetato de zinc, citrato de zinc, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ y galato de zinc.

En otra realización de la presente invención, la sal de zinc se selecciona entre ZnO, ZnO·ac, Zn(OH)₂ y ZnCO₃. Se da preferencia al ZnO·ac.

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

El catión de la sal de cinc puede estar presente en forma complejada, por ejemplo, complejo con ligandos de amoníaco o ligandos de agua y, en concreto, está presente en forma hidratada. Para simplificar la notación, en el contexto de la presente invención, los ligandos se omiten en general si son ligandos de agua.

- 35 Dependiendo de cómo se ajuste el pH de la mezcla según la invención, la sal de zinc puede cambiar. Así, es posible, por ejemplo, utilizar acetato de zinc o ZnCl₂ para preparar la formulación según la invención, pero estos se convierten en un pH de 8 o 9 en un medio acuoso en ZnO, Zn(OH)₂ o ZnO·ac, que puede estar presente en forma no complejada o complejada.

- 40 La sal de zinc puede estar presente en las formulaciones de la invención para el lavado automático de vajillas que son sólidas a temperatura ambiente, preferentemente en forma de partículas que tienen, por ejemplo, un diámetro promedio (promedio en número) en el intervalo de 10 nm a 100 µm, preferentemente de 100 nm a 5 µm, determinado, por ejemplo, por dispersión de rayos X.

La sal de zinc puede estar presente en aquellas composiciones detergentes para aplicaciones de cuidado del hogar que son líquidas a temperatura ambiente en forma disuelta o en forma sólida o coloidal.

- 45 En una realización de la presente invención, las formulaciones de la invención para el lavado automático de vajillas comprenden una sal de zinc en total en el intervalo del 0,05 al 0,4 % en peso, basado en cada caso en el contenido de sólidos de la composición en cuestión.

En el presente documento, la fracción de sal de zinc se ofrece como zinc o iones de zinc. A partir de esto, es posible calcular la fracción de contraión.

- En una realización de la presente invención, la formulación de la invención para el lavado automático de vajillas contiene polialquilenimina, por ejemplo, polipropilenimina o polietilenimina. La polialquilenimina puede estar sustituida, por ejemplo, con grupos CH_2COOH o con cadenas de polialquilenóxido, o no sustituida. En una realización de la presente invención, del 60 al 80 % molar de las funciones amina primaria y secundaria de las polialquileniminas están sustituidas con grupos CH_2COOH o con óxido de etileno u óxido de propileno. Se prefiere especialmente la polietilenimina no sustituida con un peso molecular promedio P_m en un intervalo de 500 a 20 000 g/mol, determinado ventajosamente por cromatografía de permeación en gel (GPC) en ácido fórmico acuoso al 1,5 % en peso como eluyente y polihidroxietilmetacrilato reticulado como fase estacionaria. En otras realizaciones, se prefieren las polietileniminas polietoxiladas con un peso molecular promedio P_m en un intervalo de 2500 a 50 000 g/mol, determinado ventajosamente por cromatografía de permeación en gel (GPC) en ácido fórmico acuoso al 1,5 % en peso como eluyente y polihidroxietilmetacrilato reticulado como fase estacionaria. En otras realizaciones, se prefieren las polipropileniminas polietoxiladas con un peso molecular promedio P_m en un intervalo de 2500 a 50 000 g/mol, determinado ventajosamente por cromatografía de permeación en gel (GPC) en ácido fórmico acuoso al 1,5 % en peso como eluyente y polihidroxietilmetacrilato reticulado como fase estacionaria.
- Las polietileniminas y las polipropileniminas, no sustituidas o sustituidas como se ha indicado anteriormente, pueden aplicarse en pequeñas cantidades, por ejemplo, del 0,01 al 2 % en peso, en relación con el contenido total de sólidos de la respectiva formulación de la invención para el lavado automático de vajillas.
- En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención no contienen metales pesados, aparte de los compuestos de zinc. En el contexto del presente documento, esto puede entenderse como que las composiciones de la invención no contienen compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores del blanqueo, en particular de compuestos de hierro y de bismuto. En el contexto de la presente invención, "no contienen" en relación con los compuestos de metales pesados debe entenderse en el sentido de que el contenido de compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo es una suma que está en el intervalo de 0 a 100 ppm, determinado por el método de lixiviación y basado en el contenido de sólidos. Preferentemente, las composiciones detergentes según la invención, aparte del zinc, tienen un contenido de metales pesados inferior a 0,05 ppm, basado en el contenido de sólidos de la formulación en cuestión. Por lo tanto, no se incluye la fracción de zinc.
- En el contexto de la presente invención, los "metales pesados" se definen como cualquier metal con una densidad específica de al menos 6 g/cm^3 , con la excepción del zinc. En concreto, los metales pesados son metales como el bismuto, el hierro, el cobre, el plomo, el estaño, el níquel, el cadmio y el cromo.
- Preferentemente, las formulaciones de la invención para el lavado automático de vajillas no comprenden fracciones mensurables de compuestos de bismuto, es decir, por ejemplo, menos de 1 ppm.
- En una realización de la presente invención, las composiciones de la invención comprenden uno o más ingredientes adicionales como fragancias, colorantes, disolventes orgánicos, tampones, disgregantes para etiquetas y/o ácidos como el ácido metilsulfónico.
- Las composiciones de la invención son excelentemente adecuadas para diversos limpiadores, por ejemplo, en la limpieza de superficies duras como, entre otras, el lavado automático de vajillas, y en el lavado de ropa. Se adaptan excelentemente a las composiciones de limpieza respetuosas con el medio ambiente y proporcionan excelentes propiedades de limpieza, como de manchas y películas, incluso cuando se utiliza agua dura.
- Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para limpiar la ropa o las superficies duras, por ejemplo, la vajilla, preferentemente en un lavavajillas automático, en lo sucesivo también denominado procedimiento de limpieza de la invención. El procedimiento de limpieza de la invención se caracteriza porque se realiza usando una composición de la invención.
- La expresión "limpiadores de superficies duras" incluye las composiciones para el lavado de vajillas, en especial el lavado de vajillas a mano y el lavado automático de vajillas y utensilios, y las composiciones para la limpieza de otras superficies duras, tales como, entre otras, las composiciones para la limpieza de baños, la limpieza de cocinas, la limpieza de suelos, la descalcificación de tuberías, la limpieza de ventanas, la limpieza de coches, incluida la limpieza de camiones, también la limpieza de espacios al aire libre, la limpieza *in situ*, la limpieza de metales, la limpieza de desinfectantes, la limpieza de granjas, la limpieza a alta presión, pero no las composiciones de detergentes para la ropa.
- La vajilla, tal y como se utiliza en este documento, incluye la porcelana, los polímeros, el metal, la arcilla y la cristalería. El procedimiento de limpieza de la vajilla incluye la eliminación de todo tipo de suciedad, como la grasa, las proteínas, el almidón, los tintes, etc.
- Más específicamente, el término "vajilla" incluye artículos utilizados en la preparación, el servicio, el consumo y la eliminación de alimentos, incluidas ollas, sartenes, bandejas, jarras, cuencos, platos, platillos, tazas, vasos, tenedores, cuchillos, cucharas, espátulas y otros artículos de vidrio, metal, cerámica, plástico compuesto disponibles habitualmente en la cocina o el comedor doméstico o de instituciones. En general, estos artículos de vajilla pueden denominarse artículos que entran en contacto con alimentos o bebidas porque tienen superficies pensadas para entrar en contacto con alimentos y/o bebidas. Cuando se utiliza en estas aplicaciones de lavado de vajillas, la composición

de limpieza y/o el abrillantador deben proporcionar una acción de eliminación de láminas eficaz y propiedades de baja espuma. Además de tener las propiedades deseables descritas anteriormente, también puede ser útil que las composiciones de limpieza y/o los abrillantadores sean biodegradables, respetuosos con el medio ambiente y en general no tóxicos. Una composición de limpieza y/o un abrillantador de este tipo pueden describirse como de "calidad alimentaria".

El procedimiento de limpieza de la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 10 a 90 °C. En las realizaciones en las que el procedimiento de limpieza de la invención se lleva a cabo como un procedimiento de lavado automático de vajillas, se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 45 a 65 °C, más preferentemente de 50 a 60 °C. Dicha temperatura se refiere a la temperatura del agua utilizada en el procedimiento de la invención.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo utilizando agua. En las realizaciones en las que el procedimiento de limpieza de la invención se lleva a cabo como un procedimiento de lavado automático de vajillas, el tipo de máquina utilizada y por la elección del programa influye en la cantidad de agua.

El agua utilizada puede tener una dureza alemana en el intervalo de cero a 25° dH, refiriéndose a la dureza permanente.

En las realizaciones en las que el procedimiento de limpieza de la invención se lleva a cabo como un procedimiento de lavado automático de vajillas, el procedimiento de limpieza de la invención se lleva a cabo preferentemente con una combinación de dos composiciones, de las cuales una es una composición de la invención, y la otra composición comprende al menos un tensioactivo no iónico y al menos una sal inorgánica seleccionada entre sulfatos de metales alcalinos y (bi)carbonatos de metales alcalinos.

La presente invención se ilustra además con ejemplos prácticos.

Método de prueba estática de incrustaciones/botella de CaCO₃

Las pruebas estáticas de botellas se realizaron a 50 °C. La botella de ensayo se cargó con 50 ml de solución de hidrogenocarbonato de calcio formada *in situ* a partir de la combinación de salmuera de calcio con solución acuosa de hidrogenocarbonato y que corresponde a aproximadamente 25° dH o aproximadamente 450 ppm Ca. Luego se administró una cantidad precalculada de la formulación de la invención o de las formulaciones comparativas (tabla 1), respectivamente, y se ajustó el pH a 9,9-10,1, seguido de un control visual. Después de colocar los frascos de ensayo en un baño de agua precalentado a 50 °C, se examinaron visualmente las botellas de prueba para ver si había precipitados u opacidades y se registró el momento en que se observaron precipitados u opacidades.

Tabla 1: Inhibición estática de las incrustaciones de CaCO₃

Experimento	Coadyuvante [ppm]	t = 0	t = 30 min	t = 1 h	t = 90 min	t = 2 h	t = 2,5 h
Comp. 1	(A.1) 1000	++	++	++	+	+	+
Comp. 2	(A.1): 550	++	++	+	0	0	0
Comp. 3	(A.1): 1000	++	++	++	+	0	0
Comp. 4	(A.1): 700	++	++	+	0	-	-
Comp. 5	(A.1): 1500	++	+	-	-	-	-
Comp. 6	(A.1): 1500; (C.1): 300	++	+	+	0	-	-
Comp. 7	(A.1): 1500; (C.2): 250	++	++	+	+	0	-
Comp. 8	(A.1): 1500; (C.3): 250	++	++	+	+	0	0
Comp. 9	(A.1): 1500, (C.2): 250, HEDP: 100	++	++	+	+	0	0
10	(A.1): 1000, (B.1): 400	++	++	+	+	+	+

Experimento	Coadyuvante [ppm]	t = 0	t = 30 min	t = 1 h	t = 90 min	t = 2 h	t = 2,5 h
11	(A.1): 1000, (B.1): 300	++	++	+	+	+	0
12	(A.1): 1000, (B.1): 150; (C.2): 40	++	++	+	+	+	+
	(A.1): 1100 + (B.1): 150; (C.3): 40	++	++	+	+	+	+
13	(A.1): 1100 (B.2): 150; (C.3): 40	++	++	+	+	0	0
14	(A.1): 700; (B.1): 200	++	++	++	+	+	+
15	(A.1): 700; (B.2): 200	++	++	+	+	+	0
16	(A.1): 700; (B.1): 200; (C.2): 30	++	++	++	++	+	+
17	(A.1): 450 + (B.1): 200; (C.2): 30	++	++	++	+	+	+
Se obtienen resultados similares cuando se sustituye (C.2) por (C.3).							

Abreviaturas:

(A.1): MGDA-Na₃(A.2): GLDA-Na₄

5 (A.3): citrato trisódico

(B.1): sal sódica de glicina

(B.2): sal sódica de L-alanina

(C.1): ácido poliacrílico, 25 % molar neutralizado con hidróxido de sodio, P_m: 4.000 g/mol, determinado por GPC y con respecto al ácido libre10 (C.2): copolímero, 85 % en peso de ácido acrílico, 15 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico (AMPS), totalmente neutralizado con NaOH, P_m: 8.000 g/mol,(C.3): copolímero de ácido itacónico/ácido acrílico/AMPS 6:3:1 en peso, P_m: 6.500 g/mol HEDP: ácido 1,1-1-hidroxietildifosfónico15 Dichas mediciones se realizaron a un valor de pH de 7,4 (tampón fosfato), fase estacionaria: poliacrilato reticulado, fase móvil: agua, valor de pH 7,4, tampón fosfato con Na₃ 0,01 M.

Las composiciones según la tabla 2 se utilizaron para fabricar composiciones detergentes según la invención y composiciones detergentes de comparación.

Tabla 2: Composiciones

Componente	C-Comp-1	C-Comp-2	Comp-3	Comp-4
Proteasa	2,0	2,0	2,0	20
Amilasa	1	1	1	1
n-(alquil C ₁₂) poliglucósido	1	1	1	1
Mezcla de hidroxiéter/polímero	4	4	4	4

Componente	C-Comp-1	C-Comp-2	Comp-3	Comp-4
(C.2)	4	4	1,5	1,5
Percarbonato de sodio	10,0	8,0	10,0	10,0
TAED	4	4	3	3
Na ₂ Si ₂ O ₅ , producto comercial (Britesil®)	2	2	3	3
Na ₂ CO ₃	24	22	25	22
(A.1)	10	30	10	10
(B.2)	-	-	15	-
(B.1)				10
(A.3)	30	15	15	20
HEDP	2,0	1,0	-	-
	Na ₂ SO ₄ hasta el 100 %			
Todos los datos en g. "Mezcla de hidroxietér/polímero": mezcla 4:1 en peso de copolímero de injerto A.10 del documento WO 2019/197315 y n-C ₁₀ H ₂₁ -CH(OH)-CH ₂ -O-(EO) ₄₀ -n-C ₁₀ H ₂₁				

En primer lugar, se prepararon mezclas base a partir de las materias primas según la tabla 2. Las materias primas, así como el respectivo agente complejante (A), se mezclaron en estado seco, excepto (T2), que se añadió finalmente en forma fundida.

5 Observaciones generales sobre el procedimiento de lavado de vajilla:

Pruebas de manchas, películas, residuos de grasa y olor:

10 Todos los experimentos de lavado de vajilla se realizaron en lavavajillas automáticos Miele, tipo G1222 SCL. Se seleccionó el programa de 40 °C ("R-time 2", para el lavado) y 55 °C para el aclarado. No se añadió ningún agente de enjuague por separado, ni se ha utilizado ninguna sal regeneradora. Antes de comenzar las pruebas se pesaron los tamices de los lavavajillas. Los experimentos de lavado de vajilla se realizaron con agua, 21° dH (dureza alemana), Ca/Mg:HCO₃ (3:1):1,35. En cada experimento se introdujeron en el lavavajillas tres cuchillos (de acero inoxidable), tres platos de resina de melamina azul, once vasos y catorce platos de porcelana. Antes de cada ciclo, se añadieron 5 g de Biskin Gold®, una grasa vegetal sólida, y 5 g de margarina y 50 g de tierra de lastre adicional (mezcla RA). En cada ciclo de un experimento según la invención, se añadieron 18 g de una composición detergente según la tabla 3.

15 Se realizaron 5 ciclos sin tiempos de secado entre ciclos. Después del quinto ciclo, tres participantes en la prueba registraron el olor y sacaron el tamiz de la máquina para inspeccionarlo y evaluarlo, y lo volvieron a poner en la máquina, que se cerró y se almacenó durante otras 48 horas a 25 °C.

20 Luego se determinó el peso de los tamices (grasa) y se calculó la diferencia con su peso antes del primer ciclo. Por último, se realizó una evaluación visual con respecto a las películas la suciedad en la porcelana, el vidrio, los cubiertos y el plástico de forma individual y en promedio. La evaluación visual se realizó según la siguiente tabla de clasificación:

- 7 puntos: excelente; sin marcas, sin película
- 5-6 puntos: bien, de 1 a 4 manchas, película casi invisible
- 2-4 puntos: regular, más de 4 manchas, hasta el 25 % de la superficie cubierta de manchas, película moderada
- 1 punto: del 25 al 50 % de la superficie cubierta de manchas

- 0 puntos: casi completamente cubierto de manchas, película significativa

En la tabla 3 solo se muestran los valores promedio (valores con número redondo y 0,5 como posible escala fina).

El olor se clasifica en 4 grados: de 4 = neutro, sin olor, a 1 = mal olor significativo (fétido, a pescado); el valor es la promedia de 3 evaluadores

5 Los resultados se resumen en la tabla 4.

El olor se determinó tras 48 horas de almacenamiento a 25 °C después del quinto ciclo.

Tabla 3: Pruebas de lavado automático de vajilla

Materia prima	Promedio de manchas	Promedio de película	Grasa en el tamiz [g]	Olor promedio 20 min.	Olor (48 h, 25 °C) después del 5º ciclo
C-Comp. 1, ejecución 1	4,6	4,3	3,4	2,5	1
C-Comp. 1, ejecución 2	4,9	4,4	4,1	2,5	1
C-Comp. 2, ejecución 1	5,2	4,5	2,8	2,0	1,5
C-Comp. 2, ejecución 2	5,3	4,8	2,5	2,0	1,5
Comp. 3, ejecución 1	5,7	5,4	2,4	3,5	3
Comp. 3, ejecución 2	6,0	5,2	2,3	3	3
Comp. 4, ejecución 1	5,9	6,7	2,1	3,5	3
Comp. 4, ejecución 2	6,2	6,0	2,0	4	3,5

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de limpieza que contiene:
(A) al menos un agente quelante seleccionado entre las sales de metales alcalinos del ácido metilglicindiacético (MGDA) y del ácido glutámico diacético (GLDA) y del ácido cítrico,
5 (B) glicina o alanina o una sal de metal alcalino o de amonio de al menos uno de los anteriores,
en una relación en peso (A):(B) de 10:1 a 1:10.
- 2.- Una composición según la reivindicación 1, en la que el agente quelante (A) se selecciona entre la sal tetrasódica del GLDA y la sal trisódica del MGDA y del GLDA y del ácido cítrico y la sal disódica del MGDA y del ácido cítrico y sus combinaciones.
- 10 3.- Una composición según la reivindicación 1 o 2, en la que tanto (A) como (B) son sales de sodio.
- 4.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el MGDA se proporciona como una mezcla de enantiómeros, y dicha mezcla contiene predominantemente el respectivo enantiómero L con un exceso enantiomérico (ee) en el intervalo del 10 al 75 %.
- 5.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la alanina (B) es L-alanina.
- 15 6.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición contiene además un tensioactivo.
- 7.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición contiene además un agente blanqueador.
- 20 8.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición contiene además (C) un homopolímero de ácido (met)acrílico o un copolímero del ácido acrílico con al menos un comonómero seleccionado entre el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y el AMPS.
- 9.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición es líquida a temperatura ambiente.
- 10.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición contiene además una proteasa.
- 25 11.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la suma de (A) y (B) constituye un intervalo del 10 al 50 % en peso de dicha composición, con respecto al contenido total de sólidos.
- 12.- Un procedimiento para la limpieza de vajillas en un lavavajillas automático, en el que dicho procedimiento se realiza utilizando una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 30 13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho procedimiento se realiza con una combinación de dos composiciones, de las cuales una es una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y la otra composición comprende al menos un tensioactivo no iónico y al menos una sal inorgánica seleccionada entre sulfatos de metales alcalinos y (bi)carbonatos de metales alcalinos.