

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 489**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2016** **PCT/US2016/065094**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017** **WO17105920**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2016** **E 16813330 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2022** **EP 3390611**

54 Título: **Procedimiento de limpieza de una superficie dura con una composición de limpieza que comprende una polialcanolamina**

30 Prioridad:

18.12.2015 US 201514973762

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

09.02.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DELPLANCKE, PATRICK, FIRMIN AUGUST;
HULSKOTTER, FRANK;
LUDOLPH, BJOERN;
MAAS, STEFFEN y
EBERT, SOPHIA, ROSA**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 933 489 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

Procedimiento de limpieza de una superficie dura con una composición de limpieza que comprende una polialcanolamina

Campo de la invención

- 5 La presente invención está dirigida a un procedimiento de limpieza de una superficie dura con una composición de limpieza que contiene polímeros de polialcanolamina.

Antecedentes de la invención

- 10 En el campo de las composiciones de limpieza, diversos tipos de polímeros están bien establecidos como componentes dentro de dichos limpiadores. Dependiendo del uso previsto, se pueden emplear diferentes tipos de polímeros. Los problemas/tareas más conocidos en el campo de las composiciones de limpieza son los siguientes:

- 15 La suciedad cocida, horneada y quemada es uno de los tipos de suciedad más difíciles de eliminar de las superficies. Tradicionalmente, la eliminación de la suciedad cocida, horneada y quemada de los utensilios de cocina y de la vajilla requiere remojar el objeto sucio antes de la acción mecánica. Los procesos manuales de lavado de vajilla requieren un tremendo esfuerzo de frotamiento para eliminar la suciedad cocida, horneada y quemada, lo que puede ser perjudicial para la seguridad y el estado de la batería de cocina/vajilla.

- Otro problema que se plantea tanto en el lavado manual de vajilla como en la limpieza de superficies duras es la eliminación de la grasa, en particular la eliminación de la grasa de sustratos hidrofóbicos tales como los plásticos. La eliminación de la grasa también incluye la eliminación de los residuos de grasa ordinarios, tales como los residuos obtenidos de la preparación/cocción de alimentos con alto contenido en grasa, tal como la carne.

- 20 Los usuarios no sólo buscan una buena limpieza, sino que también esperan que los artículos lavados sean agradables al tacto y que no queden con una sensación de grasa durante y después del aclarado.

- 25 Las tendencias del lavado de vajilla a mano están cambiando. Tradicionalmente, la limpieza se ha llevado a cabo en un fregadero lleno de agua con el detergente diluido en ella. Hoy en día, la tendencia es utilizar un utensilio de limpieza, tal como una esponja. La composición limpiadora se dosifica en la esponja, antes o después de mojar la esponja, se limpia un artículo sucio y se aclara posteriormente con agua corriente. Esta nueva forma de lavar la vajilla a mano, a veces denominada aplicación directa, sitúa a la composición limpiadora en un nuevo entorno que hay que tener en cuenta para el diseño de la composición. Con la nueva preferencia de utilizar la aplicación directa, existe la necesidad de proporcionar una composición de limpieza que funcione bien bajo las nuevas condiciones de uso, en particular para la eliminación de la grasa polimerizada, tal como la que queda de los suelos cocidos, horneados y quemados.

- 30 El documento patente WO 2009/060409 A1 se dirige a composiciones de lavado y composiciones de limpieza que contienen polímeros de polialcanolamina alcoxilados.

- 35 Como resultado, existe la necesidad de nuevos ingredientes de limpieza que puedan ser empleados con éxito en el campo de las composiciones de limpieza de superficies duras, tales como las composiciones de limpieza para el lavado de vajilla a mano.

- 40 Las composiciones basadas en polímeros que se desvelan en la actualidad proporcionan buenas propiedades de limpieza, en particular buenas propiedades de limpieza de la grasa; son muy adecuadas para la eliminación de la suciedad especialmente cocida, horneada y quemada. Las mismas propiedades ventajosas que para los polímeros actualmente divulgados se aplican también para los derivados de los polímeros de acuerdo con la presente invención.

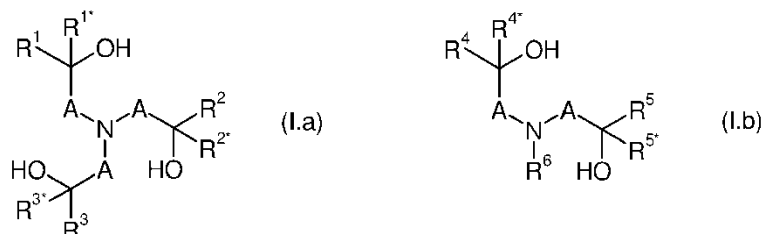
- 45 Los polímeros de acuerdo con la presente invención también tienen un rendimiento mejorado en el campo de la eliminación de la grasa a bajas temperaturas. En consecuencia, los polímeros actualmente divulgados se pueden emplear con éxito en composiciones de limpieza de superficies duras, en particular en composiciones de limpieza para el lavado manual de vajillas. Además de la suciedad cocida, horneada y quemada, las respectivas composiciones de limpieza basadas en la presente divulgación (así como sus derivados) también se pueden emplear en la composición de lavado de vajilla manual para la eliminación de la grasa de sustratos hidrofóbicos tales como los plásticos.

Sumario de la invención

- 50 La presente invención se refiere a un procedimiento de limpieza de superficies duras con composiciones de limpieza que comprenden polímeros de polialcanolamina que proporcionan beneficios mejorados de limpieza de grasa, incluso a niveles más bajos de tensioactivos o a temperaturas reducidas. El procedimiento de limpieza de una superficie dura con una composición de limpieza comprende las etapas de aplicar la composición de limpieza sobre una superficie dura, en las que la composición de limpieza comprende un polímero de polialcanolamina obtenible por un proceso que comprende la etapa a), en la que

a) condensar al menos un componente a1), opcionalmente al menos un componente a2) y/o opcionalmente al menos un componente a3), que se definen como sigue:

a1) es al menos un compuesto seleccionado entre las N-(hidroxialquil)aminas de las fórmulas (I.a) y/o (I.b),



en la que

A se selecciona independientemente de alquileo C₁-C₆,

R¹, R^{1*}, R², R^{2*}, R³, R^{3*},
R⁴, R^{4*}, R⁵, R^{5*} y R⁶

se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo, en la que los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos, y

a2) es al menos un compuesto seleccionado entre los polioles de fórmula Y(OH)_n, en el que

n es un número entero en el intervalo de 2 a 4, y

Y denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y

a3) es al menos un compuesto seleccionado entre las poliaminas de fórmula Y'(NHR_y)_m, en el que

m es un número entero de 2 a 4,

Y denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y

R_y tiene uno de los significados dados para R⁶ o dos radicales R_y juntos pueden formar un grupo C₁-C₆-alquileo,

en el que la suma de la cantidad de los componentes a1), a2) y a3) es superior al 70 % en peso en relación con la suma de la cantidad de todos los monómeros empleados en la condensación de acuerdo con la etapa a), con el fin de obtener un poliéter que tenga grupos hidroxilo restantes y, opcionalmente, grupos amino secundarios restantes.

Descripción detallada de la invención

El término "alquilo", como se utiliza en el presente documento y en el término alcoxi, se refiere a radicales hidrocarburos saturados de cadena recta o ramificados. C₁-C₄-alquilo se refiere a los radicales hidrocarbonados saturados de cadena recta o ramificada que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como el metilo, el etilo, el propilo, el 1-metiletilo, el butilo, el 1-metilpropilo, el 2-metilpropilo y el 1,1-dimetiletilo. El alquilo opcionalmente sustituido se refiere a un radical alquilo que no está sustituido o en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno están sustituidos por hidroxilo, halógeno, ciano o C₁-C₄-alcoxi. Preferentemente, el alquilo no está sustituido.

El término "cicloalquilo", como se utiliza en el presente documento, se refiere a los radicales de hidrocarburos mono o bicíclicos saturados o parcialmente insaturados. Preferentemente, el término cicloalquilo se refiere a los radicales hidrocarburos monocíclicos que tienen de 3 a 8, en particular de 3 a 6 átomos de carbono (C₃-C₈-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquilo). Ejemplos de estos radicales cicloalquilo preferentes son el ciclopropilo, el ciclobutilo, el ciclopentilo, el ciclohexilo, el cicloheptilo y el ciclooctilo. El cicloalquilo opcionalmente sustituido se refiere a un radical cicloalquilo que no está sustituido o en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno se sustituyen por hidroxilo, halógeno, ciano, C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄-alcoxi. Preferentemente el cicloalquilo no está sustituido o lleva 1, 2 o 3 radicales C₁-C₄-alquilo.

El término "C₁-C₆-alquileo", como se utiliza en el presente documento, se refiere a una cadena recta saturada y divalente o a cadenas de hidrocarburos ramificadas de 1, 2, 3, 4, 5 o 6 grupos de carbono, ejemplos que incluyen metileno, etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, 2-metilpropano-1,2-diilo, 2,2-metilpropano-1,3-diilo, butano-1,4-diilo, butano-1,3-diilo (= 1-metilpropano-1,3-diilo), butano-1,2-diilo, butano-2,3-diilo, 2-metil-butano-1,3-diilo, 3-metil-butano-1,3-diilo (= 1,1-dimetilpropano-1,3-diilo), pentano-1,4-diilo, pentano-1,5-diilo, pentano-2,5-diilo, 2-metilpentano-2,5-diilo (= 1,1-dimetilbutano-1,3-diilo) y hexano-1,6-diilo.

El término "arilo", como se utiliza en el presente documento, se refiere al fenilo o al naftilo, preferentemente al fenilo.

El arilo opcionalmente sustituido se refiere a un radical arilo que no está sustituido o en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno están sustituidos por hidroxilo, halógeno, ciano, C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄-alcoxi. Preferentemente el arilo no está sustituido o lleva 1, 2 o 3 radicales C₁-C₄-alquilo.

El término "óxido de alquileo", como se utiliza en el presente documento, se refiere a los compuestos de alquilo o alquilarilo que llevan al menos un grupo epóxico, preferentemente 1 ó 2, en particular 1, en las moléculas de alquilo del compuesto. Ejemplos de compuestos alquílicos con un grupo epoxi son el epoxietano (= óxido de etileno), el epoxipropano (= óxido de propileno), el 1,2-epoxibutano (= óxido de butileno alfa), el 2,3-epoxibutano (= óxido de butileno beta), el 1,2-epoxi-2-metilpropano (= óxido de isobutileno), 1,2-epoxipentano, 2,3-epoxipentano, 1,2-epoxi-2-metilbutano, 2,3-epoxi-2-metilbutano, 1,2-epoxihexano, 2,3-epoxihexano, 3,4-epoxihexano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxidodecano, 1,2-epoxitetradecano y/o 1,2-epoxihexadecano. Ejemplos de compuestos alquilarios que llevan un grupo epóxico son los compuestos opcionalmente sustituidos de (1,2-epoxietileno)benceno (= óxido de estireno).

El término "condensación", como se utiliza en el presente documento, se refiere a una reacción química en la que se forma un enlace covalente entre dos grupos funcionales correspondientes junto con la pérdida formal de una pequeña molécula como el agua. Una condensación como tal de acuerdo con la etapa a) de la presente invención es conocida por un experto en la técnica. Preferentemente, el término condensación se refiere a una eterificación junto con una reacción de deshidratación.

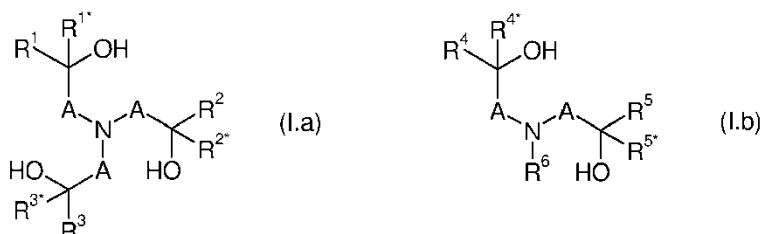
Composiciones de limpieza

Las composiciones de limpieza de acuerdo con la presente invención comprenden polímeros de polialcanolamina.

La invención se refiere a un procedimiento de limpieza de una superficie dura con una composición de limpieza, dicho procedimiento comprende las etapas de aplicar la composición de limpieza sobre una superficie dura, en la que la composición de limpieza comprende polímero de polialcanolamina obtenible por un proceso que comprende la etapa a).

En la etapa a) se condensan al menos un componente a1), opcionalmente al menos un compuesto a2) y/o opcionalmente al menos un compuesto a3).

a1) es al menos un compuesto seleccionado entre las N-(hidroxialquil)aminas de las fórmulas (I.a) y/o (I.b),



en las que

A se selecciona independientemente entre C₁-C₆-alquileo,

R¹, R^{1*}, R², R^{2*}, R³, R^{3*}, R⁴, R^{4*}, R⁵, R^{5*} y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo, en la que los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos.

Preferentemente en el componente a1) de las fórmulas (I.a) y/o (I.b)

i) A es un grupo metileno, que no está sustituido o lleva un sustituyente seleccionado entre C₁-C₄-alquilo, y/o

ii) R¹, R^{1*}, R², R^{2*}, R³, R^{3*}, R⁴, R^{4*}, R⁵, R^{5*} y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y C₁-C₄-alquilo.

Más preferentemente, el compuesto de acuerdo con la fórmula (I.a) se selecciona entre trietanolamina, triisopropanolamina y tributan-2-olamina y/o el compuesto según la fórmula (I.b) se selecciona entre N-metildietanolamina, N,N-bis-(2-hidroxipropil)-N-metilamina, N,N-bis-(2-hidroxibutil)-N-metilamina, N-isopropildietanolamina, N-n-butildietanolamina, N-sec-butildietanolamina, N-ciclohexildietanolamina, N-bencildietanolamina, N-4-tolyldietanolamina y N,N-bis-(2-hidroxietil)-anilina.

Si está presente, el componente opcional a2) es al menos un compuesto seleccionado entre los polioles de fórmula Y(OH)_n, en la que

n es un número entero en el intervalo de 2 a 4, y

Y denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

Preferentemente en el componente a2) el poliol es un poliol alifático, un poliol cicloalifático o un poliol arilalifático.

Más preferentemente en el componente a2) el poliol es etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerina, tri(hidroximetil)etano, tri(hidroximetil)propano o pentaeritrit, 1,4-dihidroxíciclohexano o 1,4-bis-(hidroximetil)benceno.

5 Si está presente, el componente opcional a3) es al menos un compuesto seleccionado entre las poliaminas de fórmula $Y'(NHRy)_m$,
en la que

m es un número entero de 2 a 4,

Y denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y

10 R^y tiene uno de los significados dados para R^6 o dos radicales R^y juntos pueden formar un grupo C_1-C_6 -alquileo.

Preferentemente, en el componente a3) la poliamina se selecciona entre etilendiamina, N,N'-dimetilendiamina, N,N'-dietilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano o piperazina.

15 La suma de la cantidad de los componentes a1), a2) y a3) es superior al 70 % en peso en relación con la suma de la cantidad de todos los monómeros empleados en la condensación de acuerdo con la etapa a) a fin de obtener un poliéter que tenga grupos hidroxilo restantes y, opcionalmente, grupos amino secundarios restantes. Por propósitos de exhaustividad, se indica que los componentes a1), a2) y a3) se emplean como monómeros dentro de la condensación de acuerdo con la etapa a) de la presente invención.

20 En una realización de la invención, la suma de la cantidad de los componentes a1), a2) y a3) es más del 90 %, más preferentemente más del 95 %, incluso más preferentemente más del 99,5 %, más preferentemente el 100 %, en relación con la suma de la cantidad de todos los monómeros empleados en la condensación de acuerdo con la etapa a).

En otra realización de la invención

25 i) 50 a 100 % en peso, preferentemente 75 a 100 % en peso, más preferentemente 95 a 100 % en peso del componente a1),
ii) de 0 a 50 % en peso, preferentemente de 0 a 25 % en peso, más preferentemente de 0 a 5 % en peso del componente a2), y
30 iii) Se emplea de 0 a 50 % en peso, preferentemente de 0 a 25 % en peso, y más preferentemente de 0 a 5 % en peso del componente a3) en relación con la suma de la cantidad de todos los monómeros de la etapa a).

En otra realización de la invención, al menos el 95 % en peso de todos los monómeros empleados en la etapa a) se seleccionan del componente a1), el componente a1) se selecciona preferentemente de al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (I.a).

35 Más preferentemente, al menos el 99 % en peso de todos los monómeros empleados en la etapa a) se seleccionan del componente a1), el componente a1) se selecciona preferentemente de al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (I.a). Lo más preferente es que el 100 % en peso de todos los monómeros empleados en la etapa a) se seleccionen del componente a1), el componente a1) se selecciona preferentemente de al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula (I.a).

40 La condensación de al menos un componente a1) y opcionalmente otro monómero como los componentes a2) y/o a3), preferentemente la condensación de la al menos una N-(hidroxialquil)amina de las fórmulas (I.a) y/o (I.b) se puede llevar a cabo en las condiciones dadas en, por ejemplo los documentos EP 0 441 198 o en US 5.393.463 o en WO2014/012812.

45 Los poliéteres de N-(hidroxialquil)amina se preparan generalmente por condensación de las N-(hidroxialquil)aminas de las fórmulas (I.a) y/o (I.b) en presencia de un ácido, preferentemente ácido fosforoso (H_3PO_3) y/o ácido hipofosforoso (H_3PO_2). El ácido, en particular el ácido fosforoso y/o el ácido hipofosforoso, se utiliza preferentemente en una cantidad del 0,05 al 2% en peso (calculado como 100% de ácido) y preferentemente del 0,1 al 1,0% en peso de la(s) N-(hidroxialquil)amina(s) a condensar.

Por lo general, la condensación (reacción) se efectúa mediante el uso de condiciones de extracción de agua conocidas por un experto, tal como la destilación del agua de la reacción.

50 Por lo general, la temperatura utilizada para la condensación está en el intervalo de 120 a 280 °C, preferentemente de 150 a 260 °C y más preferentemente de 180 a 240 °C. La reacción se suele llevar a cabo durante un período de 1 a 16 horas y, preferentemente, de 2 a 8 horas. Ventajosamente, el grado de condensación se controla variando la temperatura y el tiempo de reacción.

La viscosidad de los productos de condensación resultantes suele estar en el intervalo de 1 000 a 50 000 mPa-s, preferentemente de 2 000 a 20 000 mPa-s, y más preferentemente de 3 000 a 10 000 mPa-s (medidos, en todos los casos, en el producto no diluido a 20°C.).

- 5 El peso molecular medio en número de los productos de condensación resultantes suele estar en el intervalo de 250 a 50 000 g/mol, preferentemente de 500 a 25 000 g/mol, y más preferentemente de 1 000 a 15 000 g/mol. El número de hidroxilo de los productos de condensación resultantes suele estar en el intervalo de 200 a 1 500 mg(KOH)/g, y preferentemente de 300 a 1 000 g/mol.

- 10 La condensación de las N-(hidroxialquil)aminas también se puede efectuar calentando los compuestos de las fórmulas (I.a) y/o (I.b) y el ácido, como se ha definido anteriormente, en presencia de una cantidad efectiva de un catalizador adicional, tal como haluros de zinc o sulfato de aluminio o haluro de zinc/ácido carboxílico o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ / ácido carboxílico, como se describe en el documento US 4.505.839. Los catalizadores adicionales preferentes son ZnCl_2 / ácido acético y $\text{Al}^{2+}(\text{SO}_4)_3$ / ácido acético. Por lo general, el catalizador adicional, si está presente, se utiliza en una cantidad de 0,01 a 5,0% en peso basada en la(s) N-(hidroxialquil)amina(s) que se va(n) a condensar, preferentemente de 0,01 a 1,25% en peso.

- 15 En una realización de la invención se excluye la adición de formaldehído y/o triazinas como monómeros en la etapa de condensación a). En particular, la melamina se excluye como monómero en la etapa a) en esta realización. En una realización de la invención, en la etapa a) se condensa al menos un componente a1) seleccionado entre las N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.a). En otra realización de la invención en la etapa a) se condensan al menos un componente a1) seleccionado de entre las N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.a) y al menos un componente a2).

- 20 En otra realización de la invención, en la etapa a) se condensan al menos un componente a1) seleccionado entre N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.a) y al menos un componente a3). En otra realización de la invención, en la etapa a) se condensan al menos un componente a1) seleccionado de entre las N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.a), al menos un componente a2) y al menos un componente a3). En una realización de la invención, en la etapa a) se condensa al menos un componente a1) seleccionado entre las N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.b).

- 25 En otra realización de la invención, en la etapa a) se condensan al menos un componente a1) seleccionado entre las N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.b) y al menos un componente a2). En otra realización de la invención, en la etapa a) se condensan al menos un componente a1) seleccionado entre N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.b) y al menos un componente a3).

- 30 En otra realización de la invención, en la etapa a) se condensan al menos un componente a1) seleccionado entre N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.b), al menos un componente a2) y al menos un componente a3). En una realización de la invención, en la etapa a) se condensa al menos un componente a1) seleccionado de entre las N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.b), en la que R^6 es hidrógeno.

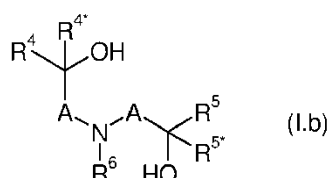
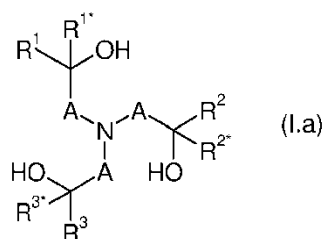
- 35 En otra realización de la invención, en la etapa a) se condensan el componente a1) seleccionado de entre las N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.b), en la que R^6 es hidrógeno, y al menos un componente a2). En otra realización de la invención, en la etapa a) se condensan al menos un componente a1) seleccionado entre N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.b), en la que R^6 es hidrógeno, y al menos un componente a3).

En otra realización de la invención, en la etapa a) se condensan al menos un componente a1) seleccionado de las N-(hidroxialquil)aminas de fórmula (I.b), en la que R^6 es hidrógeno, al menos un componente a2) y al menos un componente a3).

- 40 Las polialcanolaminas utilizadas en las composiciones de limpieza inventivas se pueden producir por medio de un proceso que comprende la etapa a):

a) condensación de al menos un componente a1), opcionalmente de al menos un componente a2) y/o opcionalmente de al menos un componente a3), que se definen como sigue

a1) es al menos un compuesto seleccionado entre las N-(hidroxialquil)aminas de las fórmulas (I.a) y/o (I.b),



45

en la que

A se seleccionan independientemente entre C₁-C₆-alquilenos,

$R^1, R^1R^2, R^{2*}, R^3, R^{3*}, R^4, R^{4*}, R^5, R^{5*}$ y R^6 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo, en el que los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos.

a2) es al menos un compuesto seleccionado entre los polioles de fórmula $Y(OH)_n$, en el que

n es un número entero en el intervalo de 2 a 4, y

Y denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

a3) es al menos un compuesto seleccionado entre las poliaminas de fórmula $Y'(NHRy)_m$, en el que

m es un número entero de 2 a 4,

Y denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y

R^y tiene uno de los significados dados para R^6 o dos radicales R^y juntos pueden formar un grupo C_1 - C_6 -alquileo.

La suma de la cantidad de los componentes a1), a2) y a3) es superior al 70 % en peso en relación con la suma de la cantidad de todos los monómeros empleados en la condensación de acuerdo con la etapa a) a fin de obtener un poliéter que tenga grupos hidroxilo restantes y, opcionalmente, grupos amino secundarios restantes.

Los polímeros de polialcanolamina de acuerdo con la presente invención se pueden añadir a las composiciones de limpieza en cantidades generalmente del 0,05 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 5% en peso y más preferentemente del 0,15 al 2,5% en peso, en base a la composición global particular.

Tensioactivo

Los tensioactivos pueden ser deseados en la presente memoria dado que contribuyen al rendimiento de limpieza de las composiciones de limpieza de la presente invención. Los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico o una mezcla de los mismos; un tensioactivo aniónico o una mezcla de los mismos; un tensioactivo anfótero o una mezcla de los mismos; un tensioactivo zwitteriónico o una mezcla de los mismos; un tensioactivo catiónico o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos.

En la realización preferente en la que la composición es una composición de limpieza de superficies duras, la composición comprende del 1% al 30%, preferentemente del 3% al 20%, y más preferentemente del 5% al 15% en peso de la composición total de un tensioactivo.

En la realización preferente en la que la composición es una composición limpiadora para el lavado de vajilla a mano, la composición puede comprender de un 5% a un 80%, preferentemente de un 10% a un 60%, más preferentemente de un 12% a un 45% en peso de la composición total de un tensioactivo. En las realizaciones preferentes, el tensioactivo presente tiene una ramificación media de la(s) cadena(s) alquímica(s) de más del 10%, preferentemente más del 20%, más preferentemente más del 30%, e incluso más preferentemente más del 40% en peso del tensioactivo total.

Tensioactivo no iónico

En una realización preferente, la composición limpiadora comprende un tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos adecuados pueden ser tensioactivos no iónicos de alcohol alcoxilado, que se pueden fabricar fácilmente por medio de procesos de condensación bien conocidos en la técnica. Sin embargo, existe una gran variedad de estos alcoholes alcoxilados, especialmente los alcoholes etoxilados y/o propoxilados, disponibles en el mercado. Existen catálogos de tensioactivos que enumeran una serie de ellos, incluidos los no iónicos.

En consecuencia, los alcoholes alcoxilados preferentes para su uso en el presente documento son tensioactivos no iónicos de acuerdo con la fórmula



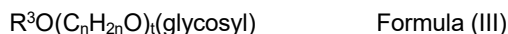
en la que R^1 es una cadena de hidrocarburos de 2 a 24 átomos de carbono, E es óxido de etileno, P es óxido de propileno, y e y p, que representan el grado medio de, respectivamente, etoxilación y propoxilación, son de 0 a 24 (siendo la suma de e + p al menos 1). Preferentemente, la fracción hidrofóbica del compuesto no iónico puede ser un alcohol primario o secundario, recto o ramificado, que tenga de 8 a 24 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, los tensioactivos no iónicos preferentes son los productos de condensación del óxido de etileno y/o del óxido de propileno con un alcohol de cadena alquímica recta o ramificada, que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 15 átomos de carbono, en los que el grado de alcoxilación (etoxilación y/o

propoxilación) es de 1 a 25, preferentemente de 2 a 18, y más preferentemente de 5 a 12 moles de óxido de alquileo por mol de alcohol. Son preferentes especialmente los tensioactivos que contienen de 5 a 12 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Tales tensioactivos no iónicos adecuados están disponibles comercialmente en Shell, por ejemplo, bajo el nombre comercial Neodol® o en BASF bajo el nombre comercial Lutensol®.

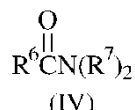
- 5 Preferentemente, el tensioactivo no iónico está comprendido en una cantidad típica del 2% al 40%, preferentemente del 3% al 30% en peso de la composición de limpieza líquida, y preferentemente del 3 al 20% en peso de la composición total.

También son adecuados los alquilpoliglucósidos que tienen la fórmula



- 10 en la que R^3 de la fórmula (III) se selecciona del grupo que consiste en un alquilo o una mezcla de los mismos; un alquilfenilo o una mezcla de los mismos; un hidroxialquilo o una mezcla de los mismos; un hidroxialquilfenilo o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos, en los que el grupo alquilo contiene de 10 a 18, preferentemente de 12 a 14 átomos de carbono; n de la fórmula (III) es 2 o 3, preferentemente 2; t de la fórmula (III) es de 0 a 10, preferentemente 0; y z de la fórmula (III) es de 1.3 a 10, preferentemente de 1.3 a 3, más preferentemente de 1.3 a 2.7. El glicosilo se deriva preferentemente de la glucosa. También son adecuados el éter de alquilglicerina y el éster de sorbitán.
- 15

También es adecuado el tensioactivo de amida de ácido graso que tiene la fórmula (IV):



- 20 en la que R^6 de la fórmula (IV) es un grupo alquilo que contiene de 7 a 21, preferentemente de 9 a 17, átomos de carbono, y cada R^7 de la fórmula (IV) se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno; un alquilo C_1-C_4 o una mezcla de los mismos; un hidroxialquilo C_1-C_4 o una mezcla de los mismos; y un $-(C_2H_4O)_yH$ o una mezcla de los mismos, en la que y de la fórmula (IV) varía de 1 a 3. La amida preferente puede ser una amida amoniacal C_8-C_{20} , una monoetanolamida, una dietanolamida y una isopropanolamida.

- 25 Otros tensioactivos no iónicos preferentes para su uso en la composición de limpieza líquida pueden ser la mezcla de alcoholes nonilo (C_9), decil (C_{10}) y undecilo (C_{11}) modificados con, por término medio, 5 unidades de óxido de etileno (EO), como el Neodol 91-5® disponible en el mercado o el Neodol 91-8® que está modificado con una media de 8 unidades de EO. También son adecuados los no iónicos etoxilados de cadenas alquílicas más largas, como los C_{12} o C_{13} modificados con 5 EO (Neodol 23-5®). Neodol® es una marca comercial de Shell. También es adecuada la cadena alquílica C_{12} o C_{14} con 7 EO, disponible comercialmente bajo el nombre comercial Novel 1412-7® (Sasol) o el Lutensol A 7 N® (BASF).
- 30

- Los tensioactivos no iónicos ramificados preferentes son los etoxilatos de alcohol C_{10} de Guerbet con 5 EO, tal como Ethylan 1005, Lutensol XP 50® y los no iónicos alcoxilados de alcohol C_{10} de Guerbet (modificados con EO y PO (óxido de propileno)), tal como la serie XL® de Lutensol disponible en el mercado (X150, XL70, etc.). Otras ramificaciones incluyen también los tensioactivos no iónicos oxo ramificados, como el Lutensol ON 50® (5 EO) y el Lutensol ON70® (7 EO). Otros no iónicos ramificados adecuados son los derivados del alcohol isotridecílico y modificados con óxido de etileno, como el Lutensol TO7® (7EO) de BASF y el Marlipal O 13/70® (7 EO) de Sasol. También son adecuados los alcoholes grasos etoxilados procedentes de la reacción de Fisher & Tropsch que comprenden hasta un 50% de ramificación 40% metilo (mono o bi) 10% ciclohexilo tales como los producidos a partir de los alcoholes Safo® de Sasol; los alcoholes grasos etoxilados procedentes de la reacción oxo en los que al menos el 50% en peso del alcohol es un isómero C_2 (de metilo a pentilo) tales como los producidos a partir de los alcoholes Isalchem® o Lial® de Sasol; los alcoholes grasos etoxilados procedentes de la reacción oxo modificada en los que al menos el 15% en peso del alcohol es un isómero C_2 (de metilo a pentilo) tales como los producidos a partir de los alcoholes Neodol® de Shell.
- 35
- 40

- En una realización preferente, la relación en peso entre el tensioactivo total y el tensioactivo no iónico es de 2 a 10, preferentemente de 2 a 7.5, más preferentemente de 2 a 6.
- 45

Tensioactivo aniónico

- Los tensioactivos aniónicos incluyen, pero no se limitan a, aquellos compuestos tensioactivos que contienen un grupo orgánico hidrofóbico que contiene generalmente de 8 a 22 átomos de carbono o generalmente de 8 a 18 átomos de carbono en su estructura molecular y al menos un grupo solubilizante en agua seleccionado preferentemente entre sulfonato, sulfato y carboxilato para formar un compuesto soluble en agua. Por lo general, el grupo hidrofóbico comprenderá un grupo alquilo C_8-C_{22} , o un grupo acilo. Dichos tensioactivos se emplean en forma de sales solubles en agua y el catión formador de la sal se suele seleccionar entre el sodio, el potasio, el amonio, el magnesio y el mono, di o tri- C_2-C_3 alcanolamonio, siendo el catión sódico el elegido habitualmente.
- 50

Los tensioactivos aniónicos adecuados para su uso en la composición de limpieza pueden ser un sulfato, un sulfosuccinato, un sulfoacetato y/o un sulfonato; preferentemente un alquilsulfato y/o un alquiletoxisulfato; más preferentemente una combinación de un alquilsulfato y/o un alquiletoxisulfato con un grado de etoxilación combinado inferior a 5, preferentemente inferior a 3, más preferentemente inferior a 2.

- 5 El tensioactivo de sulfato o sulfonato suele estar presente en un nivel de al menos el 5%, preferentemente del 5% al 40%, y más preferentemente del 15% al 30% e incluso más preferentemente del 15% al 25% en peso de la composición limpiadora.

- 10 Los tensioactivos de sulfato o sulfonato adecuados para su uso en la composición de limpieza incluyen sales o ácidos solubles en agua de alquilos o hidroxialquilos C_8 - C_{14} , sulfatos o sulfonatos. Los contraiones adecuados incluyen hidrógeno, catión de metal alcalino o amonio o amonio sustituido, pero preferentemente sodio. Cuando la cadena hidrocarbónica está ramificada, comprende preferentemente una unidad de ramificación de alquilo C_{1-4} . El porcentaje medio de ramificación del tensioactivo de sulfato o sulfonato es preferentemente superior al 30%, más preferentemente del 35% al 60%, y más preferentemente del 40% al 60% de la cadena hidrocarbónica total. Un sulfonato de alquilo lineal particularmente adecuado incluye el sulfonato C_8 como el Witconate NAS 8[®] disponible comercialmente en Witco.

- 15 Los tensioactivos de sulfato o sulfonato se pueden seleccionar entre un alquilbencarbonato de C_{11} - C_{18} (LAS), un alquilsulfato primario de C_8 - C_{20} , de cadena ramificada y aleatorio (AS); un alquilsulfato secundario de C_{10} - C_{18} (2,3) un alquil alcoxisulfato de C_{10} - C_{18} (AExS) en el que preferentemente x es de 1-30; un alquil carboxilato de C_{10} - C_{18} que comprende preferentemente de 1 a 5 unidades de etoxi; un alquil sulfato ramificado de cadena media como se discute en los documentos US 6,020,303 y US 6,060,443 un alquil-sulfato ramificado de cadena media como el descrito en los documentos US 6,008,181 y US 6,020,303 un sulfonato de alquilbenceno modificado (MLAS) como se discute en los documentos WO 99/05243, WO 99/05242, WO 99/05244, WO 99/05082, WO 99/05084, WO 99/05241, WO 99/07656, WO 00/23549y WO 00/23548 un sulfonato de ésteres metílicos (MES); y un sulfonato de alfa-olefina (AOS).

- 25 El sulfonato de parafina puede ser monosulfonato o disulfonato y normalmente son mezclas de los mismos, obtenidas por sulfonación de una parafina de 10 a 20 átomos de carbono. Los sulfonatos preferentes son los de cadenas de C_{12-18} átomos de carbono y, más preferentemente, los de cadenas de C_{14-17} . Los sulfonatos de parafina que tienen el o los grupos sulfonato distribuidos a lo largo de la cadena de parafina se describen en los documentos US2,503,280 US2,507,088 US3, 260,744y US3,372 188.

- 30 También son adecuados el tensioactivo de alquilgliceril sulfonato y/o el tensioactivo de alquilgliceril sulfato descritos en la Solicitud de patente de Procter & Gamble WO06/014740: Una mezcla de tensioactivos oligoméricos de alquilgliceril sulfonato y/o sulfato seleccionada entre un dímero o una mezcla de los mismos; un trímero o una mezcla de los mismos; un tetrámero o una mezcla de los mismos; un pentámero o una mezcla de los mismos; un hexámero o una mezcla de los mismos; un heptámero o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos; en la que la mezcla de tensioactivos de alquilgliceril sulfonato y/o sulfato comprende del 0% al 60% en peso de los monómeros.

- 35 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los alquilos, preferentemente el dialquil sulfosuccinato y/o el sulfoacetato. El dialquil sulfosuccinato puede ser un dialquil sulfosuccinato lineal o ramificado C_6 - C_{15} . La fracción de alquilo puede ser simétrica (es decir, las mismas fracciones de alquilo) o asimétrica (es decir, diferentes fracciones de alquilo). Preferentemente, la fracción de alquilo es simétrica.

- 40 Los sulfatos de éteres de alquilo aniónicos más comunes se obtienen a través de la sulfatación de una mezcla de los alcoholes ramificados y de los etoxilatos de alcoholes ramificados. También son adecuados los alcoholes grasos sulfatados procedentes de la reacción de Fischer & Tropsh que comprenden hasta un 50 % de ramificación (40 % de metilo (mono o bi)10 % de ciclohexilo) tales como los producidos a partir de los alcoholes safol de Sasol; los alcoholes grasos sulfatados procedentes de la reacción oxo en los que al menos el 50% en peso del alcohol es un isómero C_2 (de metilo a pentilo) tales como los producidos a partir de los alcoholes Isalchem[®] o Lial[®] de Sasol; los alcoholes grasos sulfatados procedentes de la reacción oxo modificada en los que al menos el 15% en peso del alcohol es un isómero C_2 (de metilo a pentilo) tales como los producidos a partir de los alcoholes Neodol[®] de Shell.

Tensioactivo zwitteriónico y tensioactivo anfótero

- 50 Los tensioactivos zwitteriónicos y anfotéricos para su uso en la composición de limpieza pueden estar comprendidos en un nivel del 0,01% al 20%, preferentemente del 0,2% al 15%, más preferentemente del 0,5% al 10% en peso de la composición de limpieza.

- 55 El tensioactivo zwitteriónico adecuado en la realización preferente contiene grupos básicos y ácidos que forman una sal interna que da grupos hidrófilos catiónicos y aniónicos en la misma molécula en una gama relativamente amplia de pH. El grupo catiónico típico es un grupo de amonio cuaternario, aunque se pueden utilizar otros grupos con carga positiva como los grupos de fosfonio, imidazolio y sulfonio. Los grupos hidrófilos aniónicos típicos son el carboxilato y el sulfonato, aunque se pueden utilizar otros grupos como el sulfato y el fosfonato.

Las composiciones limpiadoras pueden comprender preferentemente un óxido de amina y/o una betaína. Los óxidos de amina más preferentes son el óxido de dimetil amina de coco o el óxido de dimetil amina de amido propilo de coco. El óxido de amina puede tener una fracción de alquilo lineal o medio ramificada. Los óxidos de amina lineales típicos incluyen el óxido de amina soluble en agua que contiene una fracción de alquilo R^4 C_{8-18} y 2 fracciones R^5 y R^8 seleccionadas del grupo que consiste en un grupo alquilo C_{1-3} y una mezcla de los mismos; y un grupo hidroxialquilo C_{1-3} y una mezcla de los mismos. Preferentemente, el óxido de amina se caracteriza por la fórmula $R^4 - N(R^5)(R^8) \rightarrow O$, en la que R^4 es un alquilo C_{8-18} y R^5 y R^8 se seleccionan del grupo formado por un metilo; un etilo; un propilo; un isopropilo; un 2-hidroxietilo; un 2-hidroxipropilo; y un 3-hidroxipropilo. El tensioactivo de óxido de amina lineal, en particular, puede incluir un óxido de dimetil amina lineal $C_{10}-C_{18}$ alquilo y un óxido de amina lineal $C_{8}-C_{12}$ alcoxi etilo dihidroxietilo. Los óxidos de amina preferentes incluyen los óxidos de dimetil amina lineal C_{10} , lineal $C_{10}-C_{12}$ y lineal $C_{12}-C_{14}$.

Como se utiliza en este documento, "medio ramificado" significa que el óxido de amina tiene una fracción de alquilo con n_1 átomos de carbono y una rama de alquilo en la fracción de alquilo con n_2 átomos de carbono. La rama alquímica se encuentra en el carbono α del nitrógeno de la fracción alquímica. Este tipo de ramificación del óxido de amina también se conoce en la técnica como óxido de amina interno. La suma total de n_1 y n_2 es de 10 a 24 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 20, y más preferentemente de 10 a 16. El número de átomos de carbono de la fracción de alquilo (n_1) debe ser el mismo número de átomos de carbono que el de la rama de alquilo (n_2), de forma que la fracción de alquilo y la rama de alquilo sean simétricas. Como se utiliza en el presente documento, "simétrico" significa que $|n_1 - n_2|$ es menor o igual a 5, preferentemente 4, más preferentemente de 0 a 4 átomos de carbono en al menos el 50 % en peso, más preferentemente en al menos el 75 % en peso hasta el 100 % en peso del óxido de amina medio ramificado para su uso en el presente documento.

El óxido de amina comprende además dos moléculas, seleccionadas independientemente entre un alquilo C_{1-3} ; un grupo hidroxialquilo C_{1-3} ; o un grupo de óxido de polietileno que contiene una media de 1 a 3 grupos de óxido de etileno. Preferentemente los dos motivos se seleccionan de un alquilo C_{1-3} , más preferentemente ambos se seleccionan de un alquilo C_1 .

Otros tensioactivos adecuados incluyen una betaína, tal como una alquil betaína, una alquilamidobetaína, una amidazolinibetaína, una sulfobetaína (INCI Sultaines), así como una fosfobetaína, y preferentemente cumple la fórmula V:

$R^{1'}[CO-X(CH_2)_j]_g-N^+(R^2)(R^3)-(CH_2)_f[CH(OH)-CH_2]_h-Y$. (Fórmula V) en la que

$R^{1'}$ es un residuo de alquilo saturado o insaturado C_{6-22} , preferentemente un residuo de alquilo C_{8-18} , en particular un residuo de alquilo saturado C_{10-16} , por ejemplo un residuo de alquilo saturado C_{12-14} ;

X es NH, $NR^{4'}$ con residuo de alquilo C_{1-4} $R^{4'}$, O o S,

j es un número de 1 a 10, preferentemente de 2 a 5, en particular 3,

g es 0 o 1, preferentemente 1,

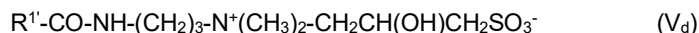
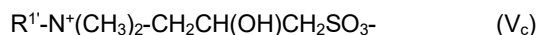
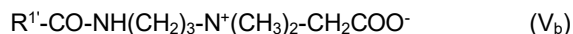
R^2 , R^3 son independientemente un residuo de alquilo C_{1-4} , potencialmente hidroxietil sustituido por tal como un hidroxietil, preferentemente por un metilo.

f es un número de 1 a 4, en particular 1, 2 o 3,

h es 0 o 1, y

Y se selecciona entre COO , SO_3 , $OPO(OR^5)O$ o $P(O)(OR^5)O$, en la que R^5 es un átomo de hidrógeno H o un residuo de alquilo C_{1-4} .

Las betaínas preferentes son la alquil betaína de la fórmula (V_a), la alquil amido betaína de la fórmula (V_b), la sulfobetaína de la fórmula (V_c) y la amido sulfobetaína de la fórmula (V_d);



en la que $R^{1'}$ tiene el mismo significado que en la fórmula V. Las betaínas particularmente preferentes son las carbobetaínas, en las que Y- es $[COO^-]$, en particular las carbobetaínas de fórmula (V_a) y (V_b), siendo más preferentes las alquilamidobetaínas de fórmula (V_b).

Ejemplos de betaínas y sulfobetaínas adecuadas son las siguientes (designadas de acuerdo con la INCI) almondamidopropil de betaína, apricotamidopropil betaína, avocamidopropil de betaína, babassuamidopropil de betaína, behenamidopropil betaína, behenyl de betaína, betaína, canolamidopropil betaína, capryl/capramidopropil betaína, carnitina, cetyl de betaína, cocamidoethyl de betaína, cocamidopropil betaína, cocamidopropil hydroxysultaine, coco betaína, coco hidroxisultaína, coco/oleamidopropil betaína, coco sultaína, decil de betaína, dihidroxietil oleil glicinato, dihidroxietil soja glicinato, dihidroxietil sebo glicinato, dimeticona propil de PG-betaína, drucamidopropil hidroxisultaína, sebo hidrogenado de betaína, isostearamidopropil betaína, lauramidopropil betaína, lauril de betaína, lauril hidroxisultaína, lauril sultaína, amidopropil betaína de leche, amidopropil de betaína de leche,

miristamidopropil betaína, miristilo de betaína, oleamidopropil betaína, oleamidopropil hidroxisultaina, oleil de betaína, olivamidopropil de betaína, palmamidopropil betaína, palmitamidopropil betaína, palmitoil carnitina, amidopropil betaína de palma, acetoxipropil betaína de politetrafluoroetileno, ricinoleamidopropil betaína, sesamidopropil betaína, sojaamidopropil betaína, estearamidopropil betaína, estearil betaína, seboamidopropil betaína, seboamidopropil hidroxisultaina, sebo de betaína, sebo dihidroxietil betaína, undecilenamidopropil betaína y germen de trigo amidopropil betaína. La betaína preferente es, por ejemplo, la cocoamidopropil betaína.

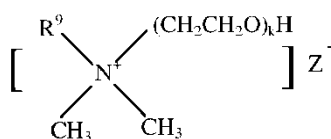
Por ejemplo, la dimetil betaína de coco está disponible comercialmente en Seppic bajo el nombre comercial de Amonyl 265®. La lauril betaína está disponible comercialmente en Albright & Wilson bajo el nombre comercial de Empigen BB/L®. Otro ejemplo de betaína es el lauril-imino-dipropionato comercializado por Rhodia con el nombre comercial de Mirataine H2C-HA®.

Uno de los tensioactivos zwitteriónicos particularmente preferentes para su uso en la realización preferente en la que la composición es una composición de limpieza de superficies duras es el tensioactivo de sulfobetaína, porque proporciona beneficios óptimos de limpieza de la espuma de jabón.

Entre los ejemplos de tensioactivos de sulfobetaína particularmente adecuados se encuentran la bis(hidroxietil) sulfobetaína de sebo y la cocoamidopropilhidroxisulfobetaína, disponibles comercialmente en Rhodia y Witco, bajo el nombre comercial de Mirataine CBS® y Rewoteric AM CAS 15® respectivamente.

Tensioactivo catiónico

En una realización preferente, la composición limpiadora puede comprender un tensioactivo catiónico presente en una cantidad efectiva, más preferentemente del 0,1% al 20%, en peso de la composición limpiadora líquida. Un tensioactivo catiónico adecuado es el tensioactivo de amonio cuaternario. Un tensioactivo de amonio cuaternario adecuado se selecciona del grupo que consiste en un tensioactivo de amonio mono C₆-C₁₆, preferentemente un N-alquilo C₆-C₁₀ o un alquenilo, o una mezcla de los mismos, en los que las posiciones N restantes están sustituidas por un grupo metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. Otro tensioactivo catiónico preferido es un éster de alquilo o alquenilo C₆-C₁₈ de un alcohol de amonio cuaternario, tal como el éster de cloro cuaternario. Más preferentemente, el tensioactivo catiónico tiene la fórmula (VI):



Formula VI

en la que R⁹ de la fórmula (VI) es un hidrocarbilo C₈-C₁₈ o una mezcla de los mismos, preferentemente, un alquilo C₈-C₁₄, más preferentemente, un alquilo C₈, C₁₀ o C₁₂; y Z de la fórmula (VI) es un anión, preferentemente, un cloruro o un bromuro.

Ingredientes opcionales

La composición limpiadora de acuerdo con la presente invención puede comprender una variedad de ingredientes opcionales en función del beneficio técnico que se pretende obtener y de las superficies tratadas.

Entre los ingredientes opcionales adecuados para su uso en la presente invención se incluyen un material alcalino o una mezcla del mismo; un ácido inorgánico u orgánico y su sal o una mezcla del mismo; un agente amortiguador o una mezcla del mismo; un polímero modificador de la superficie o una mezcla del mismo; un polímero limpiador o una mezcla del mismo; un blanqueador de peróxido o una mezcla de los mismos; un eliminador de radicales o una mezcla de los mismos; un agente quelante o una mezcla de los mismos; un perfume o una mezcla de los mismos; un colorante o una mezcla de los mismos; un hidrótrofo o una mezcla de los mismos; un estabilizador de espuma polimérico o una mezcla de los mismos; una diamina o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos.

Disolvente

Los disolventes se utilizan generalmente para asegurar la calidad preferente del producto en cuanto a disolución, espesor y estética, y para asegurar un mejor procesamiento. La composición limpiadora de la presente invención puede comprender además un disolvente o una mezcla del mismo, como ingrediente opcional. Típicamente, en la realización preferente en la que la composición es una composición de limpieza de superficies duras, la composición puede comprender del 0,1% al 10%, preferentemente del 0,5% al 5%, y más preferentemente del 1% al 3% en peso de la composición total de un disolvente o una mezcla de los mismos. En la realización preferente en la que la composición es una composición detergente para el lavado de vajilla a mano, la composición contiene del 0,01% al 20%, preferentemente del 0,5% al 20%, más preferentemente del 1% al 10% en peso de un disolvente.

Los disolventes adecuados en este caso incluyen alcoholes C₁-C₅ de acuerdo con la fórmula R¹⁰-OH en la que R¹⁰

es un grupo alquilo saturado de 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4. Los alcoholes adecuados son el etanol, el propanol, el isopropanol o sus mezclas. Otros alcoholes adecuados son los alcoholes C₁₋₈ alcoxilados de acuerdo con la fórmula R¹¹-(Aq)-OH en la que R¹¹ es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 6, y en la que A es un grupo alcoxi, preferentemente propoxi y/o etoxi, y q es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2. Los alcoholes adecuados son el butoxi propoxi propanol (n-BPP), el butoxi propanol (n-BP), el butoxietanol o sus mezclas. Los alcoholes aromáticos alcoxilados adecuados que se utilizarán en el presente documento son los que se ajustan a la fórmula R¹²-(B)-OOH, en la que R¹² es un grupo arilo sustituido o no sustituido por alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 15, y más preferentemente de 2 a 10, en la que B es un grupo alcoxi, preferentemente un butoxi, propoxi y/o etoxi, y r es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2. Un alcohol aromático adecuado para ser utilizado en la presente invención es el alcohol bencílico. Los alcoholes aromáticos alquilados adecuados son el bencilrestanol y el bencilpropanol. Otros disolventes adecuados son el diglicoléter butílico, el alcohol bencílico, el propoxipropilpropanol (EP 0 859 044), glicol, glicol alcoxlado, éter de glicol C₆-C₁₆, alcohol aromático alcoxlado, alcohol aromático, alcohol alifático ramificado, alcohol alifático ramificado alcoxlado, alcohol lineal C₁-C₅ alcoxlado, alcohol lineal C₁-C₅, amina, hidrocarburo alquilo y cicloalquilo C₆-C₁₄ y halohidrocarburo, y sus mezclas.

Perfume

La composición limpiadora de la presente invención puede comprender un ingrediente de perfume, o mezclas de los mismos, en cantidad de hasta el 5,0% en peso de la composición total, preferentemente en cantidad de 0,1% a 1,5%. Los compuestos y composiciones de perfume adecuados para su uso en este caso son, por ejemplo, los descritos en el documento EP-A-0 957 156 en el apartado titulado "Perfume", en la página 13.

Colorante

La composición limpiadora de acuerdo con la presente invención puede ser coloreada. En consecuencia, puede comprender un colorante o una mezcla de ellos. Los colorantes adecuados para su uso en el presente documento son química y físicamente estables al pH de la composición del presente documento.

Agente de ajuste del pH

Material alcalino

Preferentemente, un material alcalino puede estar presente para recortar el pH y/o mantener el pH de la composición según la presente invención. La cantidad de material alcalino es del 0,001 % al 20 %, preferentemente del 0,01 % al 10 %, y más preferentemente del 0,05 % al 3 % en peso de la composición.

Ejemplos del material alcalino son el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio y/o el hidróxido de litio, y/o el óxido de metal alcalino, como el óxido de sodio y/o el óxido de potasio, o sus mezclas. Preferentemente, la fuente de alcalinidad es hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, preferentemente hidróxido de sodio.

Ácido

La composición limpiadora de la presente invención puede comprender un ácido. Se puede utilizar cualquier ácido conocido por los expertos en la técnica. Típicamente, la composición puede comprender hasta un 20%, preferentemente del 0,1% al 10%, más preferentemente del 0,1% al 5%, incluso más preferentemente del 0,1% al 3%, en peso de la composición total de un ácido.

Los ácidos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en un ácido mono y policarboxílico o una mezcla de los mismos; un ácido percarboxílico o una mezcla de los mismos; un ácido carboxílico sustituido o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos útiles aquí incluyen los ácidos lineales C₁₋₆ o los cíclicos con al menos 3 carbonos. La cadena lineal o cíclica que contiene carbono del ácido carboxílico puede estar sustituida por un grupo sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, éster, éter, grupos alifáticos que tienen de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

Los ácidos mono y policarboxílicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en el ácido cítrico, el ácido láctico, el ácido ascórbico, el ácido isoascórbico, el ácido tartárico, el ácido fórmico, el ácido maleico, el ácido málico, el ácido malónico, el ácido propiónico, el ácido acético, el ácido deshidroacético, el ácido benzoico, el ácido hidroxibenzoico y sus mezclas.

Los ácidos percarboxílicos adecuados se seleccionan del grupo formado por el ácido peracético, el ácido percarbónico, el ácido perbórico y sus mezclas.

Los ácidos carboxílicos sustituidos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en un aminoácido o una mezcla de ellos; un ácido carboxílico halogenado o una mezcla de ellos; y mezclas de ellos.

Los ácidos preferentes para su uso en el presente documento se seleccionan del grupo formado por el ácido láctico, el ácido cítrico y el ácido ascórbico y sus mezclas. Los ácidos más preferentes para su uso en el presente documento se seleccionan del grupo formado por el ácido láctico y el ácido cítrico y sus mezclas. Un ácido aún más

preferente para su uso en la presente invención es el ácido láctico.

Los ácidos adecuados están disponibles comercialmente en JBL, T&L o Sigma. El ácido láctico está disponible comercialmente en Sigma y Purac.

Sal

- 5 En una realización preferente, la composición limpiadora de la presente invención también comprende otras sales como tampón de pH. Las sales están generalmente presentes en un nivel activo del 0,01% al 5%, preferentemente del 0,015% al 3%, más preferentemente del 0,025% al 2,0%, en peso de la composición.

10 Cuando se incluyen sales, los iones se pueden seleccionar entre magnesio, sodio, potasio, calcio y/o magnesio, y preferentemente entre sodio y magnesio, y se añaden como sal de hidróxido, cloruro, acetato, sulfato, formato, óxido o nitrato a la composición de la presente invención.

Quelante

En una realización preferente, la composición de la presente invención puede comprender un quelante a un nivel del 0,1% al 20%, preferentemente del 0,2% al 5%, más preferentemente del 0,2% al 3% en peso de la composición total.

- 15 Los quelantes adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en un amino carboxilato o una mezcla de los mismos; un amino fosfonato o una mezcla de los mismos; un quelante aromático polifuncionalmente sustituido o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos.

20 Los quelantes preferentes para su uso en la presente memoria son los quelantes basados en aminoácidos, y preferentemente el ácido glutámico-N,N-diacético (GLDA) y derivados, y/o los quelantes basados en fosfonatos, y preferentemente el ácido dietilentriamina pentametilfosfónico. El GLDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferente de acuerdo con la invención, siendo especialmente preferente la sal tetrasódica del mismo.

25 También se prefieren los amino carboxilatos, incluyendo el etilendiaminotetraacetato, el N-hidroxietilendiaminotetraacetato, el nitrilo-triacetato, el tetrapro-prionato de etilendiamina, el trietilendiaminohexacetato, el dietilendiaminopentaacetato, la etanoldi-glicina y sales de metales alcalinos, de amonio y de amonio sustituido de los mismos; y sus mezclas; así como el MGDA (ácido metilglicino-diacético), y sus sales y derivados;

30 Otros quelantes incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcial o totalmente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales. Las sales preferentes de los compuestos mencionados son las sales de amonio y/o de metales alcalinos, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y las sales particularmente preferentes son las de sodio.

35 Los ácidos policarboxílicos adecuados son los ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilos que están separados entre sí, preferentemente, por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilos incluyen, por ejemplo, las sales solubles en agua del ácido malónico, el ácido (etil enedioxi) diacético, el ácido maleico, el ácido diglicólico, el ácido tartárico, el ácido tartrónico y el ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, el citrato soluble en agua. En consecuencia, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico. Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero del ácido acrílico. Son preferentes los policarboxilatos terminados con sulfonatos.

40 Otros quelantes policarboxilatos adecuados para su uso en el presente documento incluyen el ácido acético, el ácido succínico y el ácido fórmico; todos ellos preferentemente en forma de sal soluble en agua. Otros policarboxilatos adecuados son los oxodisuccinatos, el carboximetiloxisuccinato y las mezclas de ácido tartrato monosuccínico y tartrato disuccínico tal como las descritas en el documento US 4,663,071.

45 Los amino fosfonatos también son adecuados para su uso como quelante e incluyen los etilendiaminetetrakis (metilfosfonatos) como DEQUEST. Preferentemente, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de 6 átomos de carbono. Los quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos también son útiles en la composición del presente documento, tal como se describe en Patente estadounidense 3.812.044. Los compuestos preferentes de este tipo en forma ácida son los dihidroxidisulfobencenos, como el 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

50 Hidrotropo

La composición limpiadora de la presente invención puede comprender opcionalmente un hidrótripo en una cantidad eficaz para que la composición sea adecuadamente compatible en el agua. La composición de la presente invención comprende típicamente del 0% al 15% en peso de la composición total de un hidrótripo, o mezclas de los mismos, preferentemente del 1% al 10%, más preferentemente del 3% al 6%. Los hidrotropos adecuados para su

uso en el presente documento incluyen hidrotropos de tipo aniónico, en particular xileno sulfonato de sodio, potasio y amonio, tolueno sulfonato de sodio, potasio y amonio, cumeno sulfonato de sodio, potasio y amonio, y mezclas de los mismos, y compuestos relacionados, como se desvela en el documento Patente estadounidense 3.915.903.

Procedimientos de uso

- 5 En el aspecto del procedimiento de esta invención, la vajilla sucia se pone en contacto con una cantidad efectiva, típicamente de 0,5 ml a 20 ml (por cada 25 platos que se tratan), preferentemente de 3 ml a 10 ml, de la composición limpiadora de la presente invención diluida en agua. La cantidad real de composición detergente líquida utilizada se basará en el juicio del usuario, y dependerá típicamente de factores tales como la formulación particular del producto de la composición, incluyendo la concentración de ingredientes activos en la composición, el número de platos sucios a limpiar, el grado de suciedad en los platos, y similares. La formulación concreta del producto, a su vez, dependerá de una serie de factores, tales como el mercado al que se destina (es decir, Estados Unidos, Europa, Japón, etc.) el producto de composición. Se pueden ver ejemplos adecuados en las composiciones de ejemplo que aparecen a continuación.

- 15 Generalmente, de 0,01 ml a 150 ml, preferentemente de 3 ml a 40 ml de una composición detergente líquida de la invención se combina con de 2000 ml a 20000 ml, más típicamente de 5000 ml a 15000 ml de agua en un fregadero que tiene una capacidad volumétrica en el intervalo de 1000 ml a 20000 ml, más típicamente de 5000 ml a 15000 ml. La vajilla sucia se sumerge en el fregadero que contiene las composiciones diluidas que se obtienen a continuación, donde el contacto con la superficie sucia de la vajilla con un paño, esponja o artículo similar las limpia. El paño, esponja o artículo similar puede sumergirse en la mezcla de composición detergente y agua antes de entrar en contacto con la superficie de la vajilla, y normalmente se pone en contacto con la superficie de la vajilla durante un período de tiempo que oscila entre 1 y 10 segundos, aunque el tiempo real variará con cada aplicación y usuario. El contacto del paño, esponja o artículo similar con la superficie del plato se acompaña preferentemente de un fregado simultáneo de la superficie del plato.

- 25 Otro procedimiento de uso comprenderá la inmersión de la vajilla sucia en un baño de agua o mantenida bajo el agua corriente sin ningún detergente líquido para lavavajillas. Un dispositivo para absorber el detergente líquido para lavavajillas, tal como una esponja, se coloca directamente en una cantidad separada de composición líquida para lavavajillas sin diluir durante un período de tiempo que suele oscilar entre 1 y 5 segundos. El dispositivo de absorción, y en consecuencia la composición líquida de lavado de vajilla sin diluir, se pone en contacto individualmente con la superficie de cada una de las vajillas sucias para eliminar dicha suciedad. El dispositivo absorbente suele estar en contacto con cada superficie del plato durante un periodo de tiempo que oscila entre 1 y 10 segundos, aunque el tiempo real de aplicación dependerá de factores como el grado de suciedad del plato. El contacto del dispositivo absorbente con la superficie del plato se acompaña preferentemente de un fregado simultáneo.

- 35 Las composiciones líquidas de limpieza de superficies duras de la presente invención, son adecuadas para la limpieza de superficies domésticas. Para la limpieza general, especialmente de suelos, el procedimiento preferente de limpieza comprende las etapas de:

- a) diluir una composición líquida de limpieza de superficies duras de la presente invención hasta un nivel de dilución del 0,1% al 2% en volumen, y
- b) aplicar la composición diluida a una superficie dura.

- 40 En las realizaciones preferentes, la composición líquida de limpieza de superficies duras puede diluirse hasta un nivel del 0,3% al 1,5% en volumen. La composición líquida de limpieza de superficies duras puede diluirse hasta un nivel del 0,4% al 0,6% en volumen. En las realizaciones preferentes, la composición líquida de limpieza de superficies duras se diluye con agua.

- 45 El nivel de dilución se expresa como un porcentaje definido como la fracción de la composición líquida de limpieza de superficies duras, por volumen, con respecto a la cantidad total de la composición diluida. Por ejemplo, un nivel de dilución del 5% en volumen equivale a que 50 ml de la composición líquida de limpieza de superficies duras se diluyan para formar 1000 ml de composición diluida.

La composición diluida puede aplicarse por cualquier medio adecuado, incluyendo el uso de una fregona, esponja u otro implemento adecuado.

- 50 La superficie dura puede enjuagarse, preferentemente con agua limpia, en una etapa adicional opcional. Alternativamente, las composiciones líquidas para la limpieza de superficies duras de la presente invención, se pueden aplicar puras a la superficie dura.

- 55 Se entiende por "puro" que la composición líquida se aplica directamente sobre la superficie a tratar sin sufrir ninguna dilución significativa, es decir, la composición líquida aquí presente se aplica sobre la superficie dura como se describe en la presente invención, ya sea directamente o a través de un implemento tal como una esponja, sin diluir primero la composición. Se entiende por dilución significativa que la composición se diluye en menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 5 % en peso, más preferentemente menos del 3 % en peso. Estas diluciones

pueden surgir del uso de utensilios húmedos para aplicar la composición a la superficie dura, tales como esponjas que han sido "exprimidas" en seco.

En una realización preferente de la presente invención, dicha superficie dura es inclinada o vertical. Las superficies duras inclinadas o verticales incluyen los espejos, los lavabos, los urinarios, los desagües, los tubos de desagüe y similares.

En otra realización preferente de la presente invención, dicho procedimiento de limpieza de una superficie dura incluye las etapas de aplicar, preferentemente pulverizar, dicha composición líquida sobre dicha superficie dura, dejando que dicha composición líquida actúe sobre dicha superficie durante un periodo de tiempo para permitir que dicha composición actúe, con o sin aplicar una acción mecánica, y opcionalmente eliminar dicha composición líquida, preferentemente eliminando dicha composición líquida aclarando dicha superficie dura con agua y/o limpiando dicha superficie dura con un instrumento apropiado, por ejemplo, una esponja, una toalla de papel o de tela y similares.

Procedimientos analíticos

Número de amina

El número de amina se determinó de acuerdo con la norma DIN 16945 por titulación de una solución del polímero en ácido acético con ácido perclórico.

Número de hidroxilo

El número de hidroxilo se determinó de acuerdo con la norma DIN 53240 calentando la muestra en piridina con anhídrido acético y ácido acético, seguido de una valoración con hidróxido de potasio.

Número Peso molecular medio

El peso molecular (M_n) se determinó por cromatografía de exclusión por tamaño con hexafluoroisopropanol como eluyente.

Viscosidad

La viscosidad de los polímeros puros se midió con un viscosímetro rotativo (Haake) a 20°C.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, "/mol OH" significa por mol de grupos OH libres en el polímero (politrietanolamina en los siguientes ejemplos).

En los siguientes ejemplos, "EO" significa Óxido de Etileno y "PO" significa Óxido de Propileno.

Ejemplo 1a) Polietanolamina (Condensación de acuerdo con la etapa a))

Un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, puente de destilación, tubo de entrada de gas y termómetro interno se carga con 1500 g de trietanolamina y 20 g de una solución acuosa de H_3PO_2 al 50% en peso. La mezcla se calienta bajo nitrógeno hasta 200°C. La mezcla de reacción se agita a 200°C durante un período de 15,5 horas, durante el cual el condensado formado en la reacción se elimina por medio de una corriente moderada de N_2 como gas de destilación a través del puente de destilación. Hacia el final del tiempo de reacción indicado, la temperatura se reduce a 140°C. Los productos residuales de bajo peso molecular se eliminan bajo una presión de 100 mbar. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, y la politrietanolamina (número OH: 585 mg KOH/g, número de amina: 423 mg KOH/g, viscosidad dinámica a 60°C.: 431 mPas, M_n =4450 g/mol, M_w =8200 g/mol).

Ejemplo 1b) Politrietanolamina + 20 EO/OH

Se carga un autoclave 1 l con 66,0 g de politrietanolamina con un número de hidroxilo de 585,0 mgKOH/g obtenido en un proceso como el descrito en el ejemplo 1 a), y 2,7 g de hidróxido de potasio (solución acuosa al 50 %). La mezcla se agita en vacío (<10 mbar) a 120°C durante 2 h. Se purga el autoclave con nitrógeno y se calienta a 140°C. 605.se añaden 6 g de óxido de etileno en 6 h. Para completar la reacción, se deja que la mezcla posreaccione durante 10 h más a 140°C. La mezcla de reacción se desnuda con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminan al vacío a 80°C. 653.se obtienen 0 g de un sólido de color marrón claro (número hidroxilo: 68,0 mgKOH/g).

Ejemplo 1c) Politrietanolamina + 19 EO/OH

Se carga un autoclave de 1 l con 117,1 g de politrietanolamina con un número de hidroxilo de 580,0 mgKOH/g obtenida por medio de un proceso como el descrito en el ejemplo 1 a) y 4,7 g de hidróxido de potasio (solución acuosa al 50 %). La mezcla se agita en vacío (<10 mbar) a 120°C durante 2 h. El autoclave se purga con nitrógeno y

se calienta a 140°C. 1065.se añaden 6 g de óxido de etileno en 10 h. Para completar la reacción, se deja que la mezcla posreaccione durante 10 h más a 140°C. La mezcla de reacción se desnuda con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminan al vacío a 80°C. 1136.se obtienen 0 g de un sólido de color marrón claro (número hidroxilo: 66,4 mgKOH/g).

5 **Ejemplo 2a) Politrietanolamina**

Se prepara una politrietanolamina como se describe en el ejemplo 1a) y se obtiene como un líquido de color marrón claro (número de hidroxilo: 595,0 mgKOH/g).

Ejemplo 2b) Politrietanolamina + 16 PO/OH

10 Se carga un autoclave 1 l con 61,6 g de politrietanolamina del ejemplo 2 a) y 2,8 g de hidróxido de potasio (solución acuosa al 50 %). La mezcla se agita en vacío (<10 mbar) a 120°C durante 2 h. Se purga el autoclave con nitrógeno y se calienta a 140°C. 606.se añaden 2 g de óxido de propileno en 6 h. Para completar la reacción, se deja que la mezcla posreaccione durante 10 h más a 140°C. La mezcla de reacción se desnuda con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminan al vacío a 80°C. 666.se obtienen 5 g de un líquido de color marrón claro (número de hidroxilo: 73,1 mgKOH/g).

15 **Ejemplo 2c) Polietanolamina + 24 EO/OH + 16 PO/OH**

20 Se carga un autoclave de 1 l con 56,5 g de politrietanolamina del ejemplo 2 a) y 5,0 g de hidróxido de potasio (solución acuosa al 50 %). La mezcla se agita en vacío (<10 mbar) a 120°C durante 2 h. Se purga el autoclave con nitrógeno y se calienta a 140°C. 632.se añaden 7 g de óxido de etileno en 6 h. La mezcla se agita 5 h a 140°C, seguida de la adición de 556,0 g de óxido de propileno en 5 h. Para completar la reacción, la mezcla se deja posreaccionar durante 10 h adicionales a 140°C. La mezcla de reacción se desnuda con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminan al vacío a 80°C. 1254.se obtienen 0 g de un líquido de color marrón claro (número de hidroxilo: 41,5 mgKOH/g, número de amina: 20,8 mgKOH/g).

Evaluación del rendimiento de la limpieza

Preparación de la grasa quemada:

25 Los aceites vegetales disponibles en el mercado se mezclan con albúmina (disponible en Sigma Aldrich) en una proporción de 80 a 20 (p/p) y se añade un colorante rojo resistente al calor. La mezcla se distribuye homogéneamente en una placa de esmalte y la placa se hornea a 165 °C durante 2,5-3 horas.

Procedimiento de prueba:

30 Las placas de esmalte preparadas se colocan en una máquina de fregado por abrasión en húmedo (Sheen Instruments). Se colocan cuatro esponjas en el probador de fregado y se tratan con 25 mL de una solución de prueba de 10 % p/p de una composición de detergente como se detalla a continuación en la tabla 1 junto con 90% p/p de agua. La dureza de las soluciones de ensayo se ajusta a 2,5 mM de Ca²⁺/Mg²⁺ (relación 3:1) y el pH a 9,0. Se hace una foto después de cada limpieza. La cantidad de grasa residual en la placa de esmalte se cuantifica mediante el análisis de imagen de la fotografía.

35 Se elaboran las siguientes composiciones de detergente lavavajillas a mano (tabla 1):

Tabla 1:

Ingredientes	Composición de referencia A	Composición B
AES	21,41	21,41
C12/14 dimetil amineóxido	4,86	4,86
Tensioactivo no iónico	0,43	0,43
PPG 2000	0,40	0,40
Etanol	2,36	2,36
NaCl	0,80	0,80
Fenoxietanol	0,15	0,15
Polímero PEI	0,25	0,25
Aditivo	-	5,0

Colorante, perfume y conservante		
NaOH/HCl a pH 9 (10% en agua desmineralizada)		
Agua al 100%		
Números en peso% de la fórmula		

El AES es un sulfato etoxilado C₁₃₋₁₅ con una etoxilación media de 0,6.

PPG 2000 es polipropilenglicol (peso molecular 2000)

El tensioactivo no iónico es un C9-C11 EO8

5 El polímero PEI es un polímero de polietilenoimina alquilado con un peso molecular medio en número de aproximadamente 14.000 g/mol

Los resultados de limpieza de las soluciones con aditivo (composición B, tal como se define en la tabla 1) se indican después de 10 paños en porcentaje frente a la limpieza observada para la solución sin aditivo (composición de referencia A, tal como se define en la tabla 1). Los resultados se muestran en las tablas 2 y 3. Sólo se comparan los resultados de una misma prueba de limpieza

10 Tabla 2 (prueba de limpieza 1):

Aditivo de acuerdo con Tabla 1	índice de limpieza frente a nada, después de 10 intentos				
	prueba 1	prueba 2	prueba 3	prueba 4	promedio
sin aditivo (=composición A)	100	100	100	100	100
Ejemplo 1a)	255	277	252	234	254
Ejemplo 1b)	116	97	135	94	110
Ejemplo 1c)	101	111	124	98	108

Tabla 3 (prueba de limpieza 2):

Aditivo de acuerdo con Tabla 1	índice de limpieza frente a nada, después de 10 intentos				
	prueba 1	prueba 2	prueba 3	prueba 4	promedio
sin aditivo (=composición A)	100	100	100	100	100
Ejemplo 2a)	292	285	367	277	305
Ejemplo 2b)	90	90	103	123	101
Ejemplo 2c)	92	87	101	150	108

15 Los resultados, presentados en las tablas 2 y 3, demuestran que las composiciones que comprenden un aditivo de acuerdo con la presente invención (ejemplos 1a y 2a) son superiores a las composiciones sin aditivo (composición A) y a las composiciones que contienen un aditivo no conforme a la invención (ejemplos 1b, 1c, 2b, 2c). Esto demuestra que las propiedades de la estructura química seleccionada del polímero inventivo, si se utiliza como aditivo, son la causa de la mejora observada en el rendimiento de limpieza de la composición lavavajillas.

Tabla 4: Detergentes líquidos para el lavado de vajilla

Composición	A	B
C ₁₂₋₁₃ Natural AE0.6S	29,0	29,0
Óxido de amina de ramificación media C ₁₀₋₁₄	--	6,0

Óxido de amina lineal C ₁₂₋₁₄	6,0	--
SAFOL® 23 Óxido de amina	1,0	1,0
Tensioactivo no iónico ¹	2,0	2,0
Etanol	4,5	4,5
Ejemplo de polímero 1a	5,0	2,0
Sulfonato de cumeno sódico	1,6	1,6
Polipropilenglicol 2000	0,8	0,8
NaCl	0,8	0,8
Polímero potenciador del sudor ²	0,2	0,2
Agua	Equilibrio	Equilibrio
¹ El tensioactivo no iónico es un tensioactivo etoxilado de C ₁₁ alquilo que contiene 9 grupos etoxi		
² (N,N-dimetilamino)metacrilato de etilo homopolímero		

Otros Ejemplos de Composiciones de Limpieza

Los siguientes ejemplos adicionales pretenden ilustrar más a fondo la presente invención. Las composiciones se elaboran combinando los ingredientes enumerados en las proporciones indicadas (% en peso, a menos que se especifique lo contrario). Los siguientes Ejemplos pretenden ejemplificar las composiciones utilizadas en un proceso de acuerdo con la presente invención, pero no se utilizan necesariamente para limitar o definir de otro modo el alcance de la presente invención.

Tabla 5: Otras composiciones de limpieza adecuadas

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
No iónico									
C9/11 EO8	6,0	6,0	7,0			6,0	6,0	6,0	6,2
C9/11 EO5				3,5					
C12/14 EO21				3,5					
C11 EO5					7,0				
Aniónico									
NaLAS	2,00	2,25	1,8				1,80	2,25	1,80
NAPS				3,1	3,0	3,0			3,1
Co tensioactivos									
C12-14 AO	1,50	1,25	1,5	3,9	2,0		1,50	1,25	1,50
C12-14 Betaína					1,0	3,0			
Polímero de la invención									
Ejemplo 1a/2a	0,15	0,50	1,0	1,5	2,0	0,15	0,5	1,5	0,3
Espesantes									
Poliacrilato	0,76	0,65	0,75				0,70	0,65	0,65
HM-HEC				0,6	0,8				
Goma xantana						0,42			
Tampón									
Na ₂ CO ₃	0,77	0,4	0,75	0,1	0,3	0,2	0,75	0,4	0,75
Ácido cítrico	0,046	0,3	0,3	0,75	0,75	0,3	0,3	0,3	0,30
Hidróxido de Na	0,46	0,76	0,72	0,5	0,5	0,3	0,65	0,65	0,60

Control del sudor									
Ácido graso	0,40	1,0	1,0	0,20	0,50	0,50	0,40	0,40	1,0
Alcoholes grasos ramificados									
Isofol 12		0,2	0,1	0,2	0,3	0,5			0,1
Isofol 16									
Quelante									
DTPMP		0,3	0,30			0,2			0,3
MGDA	0,25						0,25		
GLDA			0,25					0,25	
Disolventes									
Isopropanol						2,0			
n-BPPP					2,0				
N-BP				4,0	2,0			2,0	
Los menores y el agua saldo hasta el 100%									
pH	10,6	10,5	10,3	9,5	9,0	10,0	10,3	10,5	10,3
C₉₋₁₁ EO8, C₉₋₁₁ EO5, C₁₂₋₁₄ EO21 y C₁₁EO5 son tensioactivos no iónicos disponibles comercialmente en ICI o Shell, Huls, A&W o Hoechst. El NaPS es parafina-sulfonato de sodio, disponible comercialmente en Huls o Hoechst. El NaLAS es un sulfonato de sodio lineal de alquilbenceno que se puede adquirir en A&W. El NaCS es sulfonato de cumeno sódico, disponible en A&W. Isalchem® AS es un tensioactivo de sulfato C₁₂₋₁₃ disponible comercialmente en Sasol olefinas y tensioactivos. C₁₂₋₁₄ AO es un tensioactivo de óxido de amina C₁₂₋₁₄. La betaína C₁₂₋₁₄ es un tensioactivo de betaína C₁₂₋₁₄. La HM-HEC es una acetilhidroxietilcelulosa. Isofol 12® es un octanol de 2-butilo disponible en el mercado de Condea. Isofol 16® es un decanato de 2-hexilo disponible comercialmente en Condea. El DTPMP es la sal sódica del ácido dietilentriamina penta(metileno fosfónico) disponible como Dequest® El MGDA es el ácido metilglucínico disponible como Trilon M de BASF. GLDA es la sal tetrasódica del ácido glutámico diacético disponible como Dissolvine® de AkzoNobel. n-BP es el butoxipropanol normal disponible en Dow Chemicals. n-BPP es el butoxipropanol disponible en Dow Chemicals.									

A menos que se indique lo contrario, todos los niveles de los componentes o de la composición se refieren al nivel activo de ese componente o composición, y excluyen las impurezas, por ejemplo, los disolventes residuales o los subproductos, que pueden estar presentes en las fuentes disponibles en el mercado.

5 Todos los porcentajes y relaciones se calculan en peso, a menos que se indique lo contrario. Todos los porcentajes y ratios se han calculado a partir de la composición total, salvo que se indique lo contrario.

10 Debe entenderse que cada limitación numérica máxima dada a lo largo de esta especificación incluye cada limitación numérica inferior, como si dichas limitaciones numéricas inferiores estuvieran expresamente escritas en este documento. Cada limitación numérica mínima dada a lo largo de esta especificación incluirá cada limitación numérica superior, como si dichas limitaciones numéricas superiores estuvieran expresamente escritas en este documento. Cada intervalo numérico dado a lo largo de esta especificación incluirá cada intervalo numérico más estrecho que caiga dentro de dicho intervalo numérico más amplio, como si dichos intervalos numéricos más estrechos estuvieran todos expresamente escritos aquí.

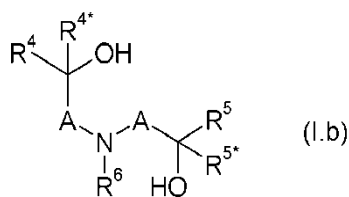
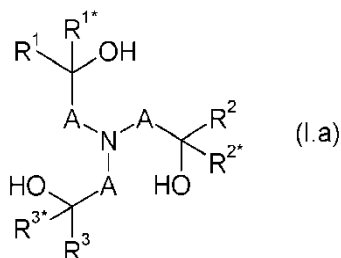
15 Las dimensiones y los valores que se indican en el presente documento no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos que se indican. En su lugar, a menos que se especifique lo contrario, cada una de estas dimensiones se refiere tanto al valor recitado como a un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una dimensión divulgada como "40 mm" pretende significar "aproximadamente 40 mm"

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de limpieza de una superficie dura con una composición de limpieza, dicho procedimiento comprende las etapas de aplicar la composición de limpieza sobre una superficie dura, en la que la composición de limpieza comprende polímero de polialcanolamina obtenido por un proceso que comprende la etapa a), en la que

a) condensar al menos un componente a1), opcionalmente al menos un componente a2) y/o opcionalmente al menos un componente a3), que se definen como sigue:

a1) es al menos un compuesto seleccionado entre las N-(hidroxialquil)aminas de las fórmulas (I.a) y/o (I.b),



en la que

A se seleccionan independientemente entre C₁-C₆-alquileo,

R¹, R^{1*}, R², R^{2*}, R³, R^{3*},

R⁴, R^{4*}, R⁵, R^{5*} y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo, en el que los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos, y

a2) es al menos un compuesto seleccionado entre los polioles de fórmula Y(OH)_n,

en el que

n es un número entero entre 2 a 4, y

Y denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y

a3) es al menos un compuesto seleccionado entre las poliaminas de fórmula Y'(NHR_y)_m,

en el que

m es un número entero entre 2 a 4,

Y denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y

R_y tiene uno de los significados dados para R⁶ o dos radicales R_y juntos pueden formar un grupo C₁-C₆-alquileo,

en el que la suma de la cantidad de los componentes a1), a2) y a3) es superior al 70 % en peso en relación con la suma de la cantidad de todos los monómeros empleados en la condensación de acuerdo con la etapa a), con el fin de obtener un poliéter que tenga grupos hidroxilo restantes y, opcionalmente, grupos amino secundarios restantes.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, dicho procedimiento comprende las etapas de aplicar la composición limpiadora sobre la vajilla, en el que la composición limpiadora se selecciona del grupo que consiste en composiciones líquidas para el lavado de vajilla a mano, composiciones sólidas para el lavado de vajilla automática, composiciones líquidas para el lavado de vajilla automática y composiciones para el lavado de vajilla automática en forma de lengüetas/unidades

3. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la composición limpiadora comprende de 0,05 a 10% en peso de la composición limpiadora, del polímero de polialcanolamina.

4. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto según la fórmula (I.a) se selecciona entre trietanolamina, triisopropanolamina y tributan-2-olamina y/o el compuesto según la fórmula (I.b) se selecciona entre N-metildietanolamina, N,N-bis-(2-hidroxipropil)-N-metilamina, N,N-bis-(2-hidroxibutil)-N-metilamina, N-isopropildietanolamina, N-n-butildietanolamina, N-sec-butildietanolamina, N-ciclohexildietanolamina, N-bencildietanolamina, N-4-tolyldietanolamina y N,N-bis-(2-hidroxietil)-anilina.

5. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que

i) en el componente a2) el poliol es un poliol alifático, un poliol cicloalifático o un poliol arilalifático y/o

ii) en el componente a3) la poliamina se selecciona entre etilendiamina, N,N'-dimetilendiamina, N,N'-dietilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano o piperazina.

- 5 6. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la suma de la cantidad de los componentes a1), a2) y a3) es superior al 95 % en relación con la suma de la cantidad de todos los monómeros empleados en la condensación de acuerdo con la etapa a).
7. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la cantidad del componente a1) es superior al 90% en relación con la suma de la cantidad de todos los monómeros empleados en la condensación según la etapa a), en la que el compuesto de acuerdo con la fórmula (I.a) es trietanolamina.
- 10 8. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la composición comprende además un sistema tensioactivo.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el sistema tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero, un tensioactivo zwitteriónico y sus mezclas.
- 15 10. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la composición limpiadora comprende además aditivos de limpieza.