



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 196**

51 Int. Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05707036 .9**
96 Fecha de presentación : **27.01.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1713894**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **Polímero para el tratamiento de superficies.**

30 Prioridad: **30.01.2004 DE 10 2004 005 010**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.12.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Guzmann, Marcus;**
Braig, Volker;
Becker, Heike;
Degen, Hans-Jürgen y
Gass, Tanja

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

ES 2 349 196 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).

POLÍMERO PARA EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES.**DESCRIPCIÓN.**

La presente invención se refiere a composiciones para el tratamiento de superficies duras, que contienen un compuesto soluble en agua y agua, a un procedimiento para la obtención de un compuesto soluble en agua, a compuestos solubles en agua que pueden ser preparados según el procedimiento de conformidad con la invención así como al empleo de compuestos solubles en agua de conformidad con la presente solicitud en composiciones destinadas al tratamiento de superficies duras para el secado rápido y exento de rayas, para facilitar el desprendimiento de la suciedad, para disminuir o para evitar la condensación de agua y/o la formación de huellas de agua secas sobre las superficies duras.

Por otra parte, la invención se refiere al empleo de los compuestos solubles en agua (polímeros), que posibilitan, en aplicaciones de los limpiadores, la dispersión de la suciedad y, de manera especial, de los jabones de cal.

En el caso de la limpieza de las superficies duras, especialmente de las superficies lisas de cristal o de cerámica, es deseable, además de un elevado rendimiento de limpieza, una aplicación sencilla y cómoda así como un secado rápido y exento de rayas, verificándose el escurrido del agua desde las superficies limpiadas en forma de película de agua delgada de tal manera, que se evite la formación de huellas de agua secas sobre estas superficies. Por otra parte es deseable un desprendimiento de la suciedad más fácil, por ejemplo de los residuos de cal. La humectación con agua sobre las superficies duras se lleva a cabo, por ejemplo, en el cuarto de baño durante y después de la ducha o del baño, pudiéndose observar incluso la formación de huellas de agua secas. Estas huellas de agua se presentan en forma de huellas de cal y de bordes de cal especialmente como consecuencia de la dureza del agua. Por otra parte es deseable un secado rápido y exento de rayas, así como un desprendimiento de la suciedad más fácil en el cuarto de baño así como también en otras zonas, por ejemplo en zonas con revestimientos del suelo, que formen superficies duras. De igual modo, en el caso de la limpieza automática o de la limpieza a mano de la vajilla son deseables muchas de las propiedades que han sido citadas precedentemente. De la misma manera, constituye un problema la formación

- 2 -

de gotas de agua secas a la hora de llevar a cabo la limpieza de las vidrieras de las ventanas, por ejemplo cuando la ventana limpiada quede sometida a continuación a una precipitación de lluvia.

Por consiguiente es deseable proporcionar composiciones destinadas al
5 tratamiento de superficies duras, que sean adecuadas para dotar a las superficies duras con una o varias de las propiedades que han sido citadas precedentemente, durante un período de tiempo mayor que un ciclo de humectación.

El empleo de jabones es usual en los agentes de limpieza. Los jabones,
además de ser empleados en los agentes de lavado líquidos, son empleados también
10 en los agentes de limpieza y de higiene para el aseo corporal. También en este caso pueden formarse jabones de cal insolubles en combinación con la dureza del agua, que se precipitan sobre las superficies duras y pueden formar, en las mismas, residuos difícilmente solubles. A título de ejemplo esto puede producirse sobre revestimientos de duchas y en pilas de lavado así como en bañeras. Por consiguiente
15 es deseable así mismo posibilitar un desprendimiento más fácil de la suciedad producida por los jabones de cal.

Se conocen agentes para la limpieza del cristal por la publicación WO
96/04358, que evitan una medida perjudicial de formación de película y/o de
formación de rayas y de este modo proporcionan a la superficie de cristal un aspecto
20 deseable. Este aspecto deseable se mantiene durante un período de tiempo prolongado, lo cual se consigue porque el limpiador de cristales contiene un material que proporciona al cristal una elevada hidrofilia. Este material está constituido, de manera preferente, por policarboxilatos, por ejemplo por poli(vinilpirrolidona / ácido
acrílico), por ácido poliacrílico o por polímeros sulfonados del poliestireno.

La publicación DE-A 198 59 777 se refiere a agentes de limpieza líquidos,
25 acuosos, que contienen tensioactivos para superficies duras, especialmente para cristal, que contienen sulfonato de lignina. Por medio del sulfonato de lignina en los agentes de limpieza se consigue, al mismo tiempo, un efecto denominado antilluvia (se evitan las huellas de agua secas) y un efecto antiempañamiento (se evita la
30 condensación de agua sobre las superficies duras).

La publicación US 3,963,806 se refiere a composiciones, que son adecuadas para llevar a cabo la aplicación de un recubrimiento antiempañamiento sobre un

- 3 -

substrato, por ejemplo cristal de gafas de esquiar o gafas protectoras, espejos o lentes. De conformidad con la publicación US 3,963,806 el recubrimiento sería duradero. Las composiciones contienen un polímero insoluble en agua que está constituido a partir de una polialquilenimina, que está reticulada con un compuesto,

5 que presenta al menos dos grupos reactivos.

La publicación US 6,653,274 se refiere a composiciones de agentes de limpieza para superficies duras, que contienen un denominado "sistema de arrastre de la suciedad". Este "sistema de arrastre de la suciedad" abarca uno o varios compuestos de poliamina modificados, polietilenglicoles con un peso molecular especial, uno o varios compuestos de poliacrilamida o mezclas de los mismos. Los

10 compuestos de poliamina modificados comprenden una poliamina como cadena polímera principal, una unidad reticulante, formadora de amida, a base de ácidos policarboxílicos y/o, en lugar de la unidad reticulante, formadora de amida, una unidad reticulante no formadora de amida o mezclas de las mismas.

15 Frente a las composiciones, conocidas por el estado de la técnica, destinadas al tratamiento de superficies duras, es deseable mejorar todavía más las propiedades de las composiciones para llevar a cabo el tratamiento de superficies duras, especialmente para superficies lisas tales como de cristal, de metal, de cerámica o de material sintético, es decir proporcionar composiciones que presenten una

20 combinación deseable de las propiedades que han sido citadas precedentemente, manteniéndose al menos algunas de estas propiedades durante un período de tiempo mayor que un ciclo de humectación.

Esta tarea se resuelve por medio de composiciones destinadas al tratamiento de superficies duras, que contienen

- 25 a) al menos un compuesto soluble en agua, que es el componente A, que puede ser obtenido por medio de la reacción de
- aa) polietileniminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina, poliéteraminas así como mezclas de los compuestos citados, a título de componente Aa,
- 30 ab) en caso dado reticulantes bifuncionales como mínimo, que presenten a título de grupo funcional una unidad de halógenohidrina, de glicidilo, de aziridina o de isocianato o un átomo de halógeno, a título de

- 4 -

componente Ab, y

- 5 ac) ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados elegidos entre el grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido metilenmalónico y el ácido citracónico, las sales, los ésteres, las amidas o los nitrilos de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos clorocarboxílicos y/o compuestos de glicidilo tales como el ácido glicidílico, la glicidilamida o los ésteres de glicidilo;
- 10 b) al menos un tensioactivo elegido entre el grupo constituido por los tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos, a título de componente B;
- c) en caso dado, como mínimo, un disolvente orgánico soluble en agua, a título de componente C;
- 15 d) en caso dado amoníaco y/o, como mínimo, una alcanolamina, a título de componente D;
- e) en caso dado, como mínimo, un ácido inorgánico, un ácido carboxílico y/o un ácido sulfónico, a título de componente E;
- f) en caso dado, como mínimo, un adyuvante, a título de componente F;
- 20 g) en caso dado otros productos auxiliares y aditivos, a título de componente G;
- y
- h) agua.

De manera sorprendente, se ha encontrado que las composiciones, que contienen los compuestos solubles en agua que han sido citados, presentan
 25 excelentes propiedades relacionadas con un secado rápido y exento de rayas, con la eliminación o con la disminución de la condensación del agua, con la formación de huellas de agua secas especialmente debidas a la dureza del agua en forma de huellas de cal y bordes de cal sobre superficies duras y con el desprendimiento más fácil de la suciedad, especialmente el desprendimiento de la cal.

30 Con ayuda de los compuestos solubles en agua (polímeros) se posibilita la dispersión de la suciedad y, de manera especial, de los jabones de cal, cuando son aplicados los limpiadores. Por medio de la dispersión se inhibe la precipitación de los

- 5 -

jabones de cal y, de este modo, se impide el depósito sobre las superficies que deben ser limpiadas. Por otra parte, el polímero presenta propiedades que impiden que la suciedad producida por los jabones de cal se adhiera sobre las superficies tratadas con el polímero y, de este modo, favorece el efecto. La suciedad producida por los jabones de cal, que es aplicada sobre las superficies, se desprende de una manera claramente más fácil.

Cuando se precipiten jabones de cal sobre las superficies, que hayan sido tratadas previamente con los compuestos solubles en agua (polímeros), estas superficies pueden ser limpiadas a continuación de una forma mucho mejor que las superficies que no habían sido tratadas previamente.

Se entenderá por superficies duras todas las superficies duras conocidas. De manera especial se trata de superficies lisas, por ejemplo de superficies de cristal, de cerámica, de metal, por ejemplo de acero inoxidable, de esmalte, de superficies barnizadas y de material sintético. Se entenderá por tratamiento tanto un tratamiento previo o un tratamiento final de las superficies duras antes o después de la limpieza así como también un tratamiento durante la limpieza. Por otra parte, el tratamiento de las superficies duras puede llevarse a cabo independientemente de un proceso de limpieza.

Los polímeros, que pueden ser obtenidos por medio de la reacción de los componentes Aa, en caso dado Ab y Ac, son conocidos ya por el estado de la técnica.

A título de ejemplo, la publicación DE-A 42 44 194 se refiere a productos de condensación solubles en agua constituidos por compuestos que contienen grupos amino y reticulantes. Estos productos de condensación están constituidos por productos que pueden ser obtenidos por medio de la reacción de

- a) polialquilenpoliaminas, poliamidoaminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina, poliéteraminas así como mezclas de los compuestos citados,
- b) ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, sales, ésteres, amidas o nitrilos de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos clorocarboxílicos y/o compuestos de glicidilo tales como el ácido glicidílico, la glicidilamida o ésteres de glicidilo, y
- c) reticulantes como mínimo bifuncionales, que presentan como grupo funcional una unidad de halógenohidrina, de glicidilo, de aziridina o de isocianato o un

- 6 -

átomo de halógeno.

Estos productos de condensación, solubles en agua, son empleados en la fabricación de papel a título de agentes de drenaje, de floculación y de retención. El empleo de productos de condensación solubles en agua en composiciones para el tratamiento de superficies duras no ha sido divulgado en la publicación DE-A 42 44 194.

La publicación WO 97/42285 se refiere a polímeros para el desprendimiento de la suciedad -Soil-Release- para el algodón, que presentan compuestos de poliamina modificados solubles en agua o dispersables en agua. De conformidad con la descripción se trata en este caso de poliaminas modificadas, de manera preferente se trata de polietileniminas y de polietilenaminas, que presentan un bajo peso molecular, en general situado por debajo de 600 Daltons, y que están enlazadas entre sí a través de unidades "oxi". En la publicación WO 97/42285 no se ha divulgado el empleo de los polímeros, que han sido divulgados en la publicación WO 97/42285, en agentes de limpieza para superficies duras.

La publicación WO 00/49126 se refiere a composiciones de agentes de lavado, que presentan como mínimo un compuesto de poliamina modificado y un tensioactivo. El compuesto de poliamina modificado es una poliamina injertada o no injertada, modificada o no modificada, que está reticulada. A título de poliamina se emplea la polietilenimina en una forma de realización. Como reticulantes pueden ser empleados reticulantes formadores de amida así como otro reticulante, por ejemplo epihalohidrina o epihalohidrina en combinación con, por ejemplo, polietilenglicol. La modificación de los compuestos de poliamina se lleva a cabo por medio de un injerto, por ejemplo con aziridina, o por medio del denominado enmascaramiento „Capping" por medio de la reacción con ácidos monocarboxílicos, que presenten un resto alquilo con 1 hasta 22 átomos de carbono, que sea lineal o ramificado. En la publicación WO 00/49126 no han sido divulgados los compuestos de poliamina que se han hecho reaccionar con ácidos carboxílicos insaturados. Por otra parte, en la publicación WO 00/49126 no se ha divulgado el empleo de los compuestos de poliamina modificados en agentes de limpieza para superficies duras.

La composición contiene, además de los compuestos solubles en agua (componente A), como mínimo, un tensioactivo a título de componente B. Las

- 7 -

composiciones que contienen, como mínimo, un tensioactivo (componente B), además del compuesto soluble en agua, al menos único (componente A), son adecuadas, además del tratamiento de las superficies duras para alcanzar las propiedades deseadas que han sido citadas precedentemente, al mismo tiempo para
5 llevar a cabo la limpieza de estas superficies.

Además del compuesto soluble en agua (componente A) y del tensioactivo, al menos único (componente B), la composición puede contener otros componentes, que son empleados de manera usual en los agentes de limpieza para las superficies duras. El componente A está contenido en la composición de conformidad con la
10 invención, en general, en una cantidad comprendida entre un 0,01 y un 40 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,05 y un 20 % en peso, de manera especialmente preferente comprendida entre un 0,1 y un 5 % en peso. Los componentes B hasta F están contenidos en la composición de conformidad con la invención, en las cantidades que son conocidas en general por el técnico en la
15 materia.

Es especialmente preferente una composición, que contiene

- a) desde un 0,01 hasta un 40 % en peso, de manera preferente desde un 0,05 hasta un 20 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,1 hasta un 5 % en peso del componente A;
- 20 b) desde un 0,01 hasta un 80 % en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 30 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,01 hasta un 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente desde un 0,01 hasta un 5 % en peso del componente B;
- c) desde 0 hasta un 50 % en peso, de manera preferente desde un 0,1 hasta un 30
25 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,5 hasta un 15 % en peso, de manera muy especialmente preferente desde un 1 hasta un 10 % en peso del componente C;
- d) desde 0 hasta un 5 % en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 3
30 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,02 hasta un 1 % en peso, de manera muy especialmente preferente desde un 0,05 hasta un 0,5 % en peso del componente D;
- e) desde 0 hasta un 5 % en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 3

- 8 -

% en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,02 hasta un 1 % en peso, de manera muy especialmente preferente desde un 0,05 hasta un 0,5 % en peso del componente E;

- 5 f) desde 0 hasta un 10 % en peso, de manera preferente desde un 0,1 hasta un 5 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,1 hasta un 3 % en peso del componente F;
- g) desde 0 hasta un 5 % en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 3 % en peso del componente G;
- h) y agua como cantidad restante;
- 10 dando el 100 % en peso la cantidad total de los componentes A hasta G y de agua.

Los datos cuantitativos que han sido dados precedentemente se refieren a las composiciones listas para su aplicación. Se entenderá por composiciones listas para su aplicación aquellas soluciones acuosas que son aplicadas sobre las superficies en una forma típica para las superficies, por ejemplo por medio de la limpieza con un paño, por pulverización o por enjuagado o por métodos similares, como los que encuentran aplicación de manera usual para llevar a cabo el tratamiento de objetos con superficies duras. Sin embargo, la presente invención se refiere también a concentrados, es decir a composiciones que contengan a los componentes A hasta G, precedentemente citados, pero que, sin embargo, no contengan agua o que contengan una cantidad de agua menor que la que ha sido indicada precedentemente, lo cual significa que los componentes A hasta G están presentes en mayores concentraciones. Las concentraciones de los componentes A hasta G en ausencia de agua o en presencia de una cantidad de agua menor que la que ha sido indicada precedentemente, pueden ser fácilmente determinadas por el técnico en la materia en base a los datos cuantitativos que han sido dados precedentemente. La presente solicitud se refiere así mismo a las composiciones que contienen a los componentes A hasta G, que se presentan en forma de polvo, de granulado, de pastas o de gel. Los productos auxiliares y aditivos correspondientes, así como los procedimientos para llevar a cabo la obtención la composición de conformidad con la invención en las diversas formas, son conocidos por el técnico en la materia.

15

20

25

30

Los efectos que se consiguen con ayuda de las composiciones de conformidad con la invención, relacionados con el secado rápido y en ausencia de rayas, con la

- 9 -

eliminación o con la disminución de la condensación del agua y/o con la formación de huellas de agua secas sobre las superficies duras y/o con el desprendimiento más fácil de la suciedad, se mantienen, en general, durante un período de tiempo prolongado y durante más de un ciclo de rehumectación. De este modo se facilita la
5 limpieza, por ejemplo, el desprendimiento de la suciedad, en procesos de limpieza después del tratamiento con la composición de conformidad con la invención. Esto se consigue porque la capa superior de las superficies duras es modificada (hidrofilada) durante un período de tiempo prolongado. De este modo se consigue un mejor comportamiento al escurrido del agua y, al mismo tiempo, una menor formación de
10 depósitos de suciedad y de sales sobre las superficies duras.

Componente A

El componente A se obtiene por medio de la reacción de los componentes Aa, en caso dado Ab y Ac. El compuesto soluble en agua puede presentar, por lo tanto, en forma reticulada o en forma no reticulada, habiéndose modificado el componente
15 Aa en cualquier caso con el componente Ac.

En este caso pueden emplearse los componentes Aa, en caso dado Ab y Ac en cualquier relación entre sí. En el caso en que el componente Ab sea empleado, serán empleados los componentes Aa y Ab de manera preferente en una relación molar comprendida entre 100 a 1 hasta 1 a 1.000, de manera especialmente preferente
20 comprendida entre 20 a 1 hasta 1 a 20. De manera preferente, la relación molar entre los componentes Aa y Ac se elegirá de tal manera, que la relación molar entre los átomos de hidrógeno sobre el nitrógeno en Aa con respecto al componente Ac se encuentre comprendida entre 1 a 0,2 hasta 1 a 0,95, de manera preferente de 1 a 0,3 hasta 1 a 0,9, de manera especialmente preferente entre 1 a 0,4 hasta 1 a 0,85.

Componente Aa

A título de componente Aa pueden ser empleadas polietileniminas. Las polietileniminas tienen, de manera preferente, un peso molecular medio (M_w) de 300 como mínimo. De manera preferente el peso molecular medio de las polietileniminas está comprendido entre 800 y 2.000.000, de manera especialmente preferente entre
30 20.000 y 1.000.000, de manera muy especialmente preferente entre 20.000 y 750.000, determinado por medio de la difracción de la luz.

Las polietileniminas pueden estar parcialmente amidadas. Los productos de

- 10 -

este tipo son preparados, por ejemplo, por medio de la reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos, con ésteres de ácidos carboxílicos, con anhídridos de ácidos carboxílicos o con halogenuros de ácidos carboxílicos. Las polietileniminas son amidadas de conformidad con la presente solicitud para las reacciones subsiguientes, de manera preferente entre un 1 y un 30, de manera especialmente preferente hasta un 20 % inclusive. Es necesario que las polietileniminas amidadas presenten también grupos NH libres, con objeto de que puedan reaccionar con los compuestos Ab y Ac. Los ácidos carboxílicos adecuados para la amidación de las polietileniminas son los ácidos carboxílicos con 1 hasta 28 átomos de carbono, por ejemplo el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido benzoico, el ácido láurico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido linoleico y el ácido behénico. De la misma manera es posible que la amidación sea llevada a cabo por medio de la reacción de las polietileniminas con alquildiceteno.

De la misma manera, las polietileniminas pueden ser empleadas en parte en forma cuaternizada a modo de componente Aa. Los agentes adecuados de cuaternización son, por ejemplo, los halogenuros de alquilo, tales como el cloruro de metilo, el cloruro de etilo, el cloruro de butilo, la epíclorhidrina, el cloruro de hexilo, el sulfato de dimetilo, el sulfato de dietilo y el cloruro de bencilo. Cuando sean empleadas polietileniminas cuaternizadas a modo de componente Aa, el grado de cuaternización estará comprendido de manera preferente entre 1 y 30, de manera especialmente preferente puede ser de hasta el 20 % inclusive.

De la misma manera, las poliamidoaminas injertadas con etilenimina son adecuadas a título de componente Aa. Las poliamidoaminas pueden ser obtenidas, por ejemplo, por medio de la reacción de ácidos dicarboxílicos con 4 hasta 10 átomos de carbono con polialquilenpoliaminas, que contengan de manera preferente desde 3 hasta 10 átomos de nitrógeno básicos en la molécula. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido maleico, el ácido adípico, el ácido glutárico, el ácido subérico, el ácido sebácico o el ácido tereftálico. De la misma manera también pueden ser empleadas mezclas de ácidos carboxílicos, por ejemplo mezclas constituidas por ácido adípico y ácido glutárico o por ácido maleico y ácido adípico. De manera preferente es empleado el ácido adípico para llevar a cabo la obtención de las poliamidoaminas. Las polialquilenpoliaminas adecuadas,

- 11 -

que son condensadas con los ácidos dicarboxílicos, son, por ejemplo, la dietilentriamina, la trietilentetraamina, la dipropilentriamina, la tripropilentetraamina, la dihexametilentriamina, la aminopropiletildiamina y la bis-aminopropil-etilendiamina. En la obtención de las poliamidoaminas pueden ser empleadas las polialquilenpoliaminas también en forma de mezclas. La obtención de las poliamidoaminas se lleva a cabo de manera preferente en substancia pero, sin embargo, también puede llevarse a cabo, en caso dado, en disolventes inertes. La condensación de los ácidos dicarboxílicos con las polialquilenpoliaminas se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo situadas en el intervalo comprendido entre 120 y 220°C. El agua, formada durante la reacción, se elimina de la mezcla de la reacción por destilación. La condensación puede ser llevada a cabo, en caso dado, en presencia de lactonas o de lactamas de ácidos carboxílicos con 4 hasta 8 átomos de carbono. En general, son empleadas desde 0,8 hasta 1,4 moles de una polialquilenpoliamina por cada mol de ácido dicarboxílico. Las poliamidoaminas, que pueden ser obtenidas de este modo, presentan grupos NH primarios y secundarios y son solubles en agua.

Las poliamidoaminas, injertadas con etilenimina, pueden ser obtenidas dejándose actuar a la etilenimina en presencia de ácidos de Brönstedt o de ácidos de Lewis, por ejemplo el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico o el eterato de trifluoruro de boro, sobre las poliamidoaminas que han sido descritas precedentemente. Bajo las condiciones citadas se injerta la etilenimina sobre la poliamidoamina. A título de ejemplo, pueden injertarse desde 1 hasta 10 unidades de etilenimina por cada agrupamiento nitrogenado básico en la poliamidoamina, es decir que por cada 100 partes en peso de una poliamidoamina se emplean aproximadamente desde 10 hasta 500 partes en peso de etilenimina.

Por otra parte, a título de componente Aa pueden ser empleadas poliéteraminas. Los compuestos de este tipo son conocidos, por ejemplo, por la publicación DE-A 29 16 356. Las poliéteraminas pueden ser obtenidas por medio de la condensación de diaminas y de poliaminas con éteres de clorhidrina a temperaturas elevadas. Las poliaminas pueden contener hasta 10 átomos de nitrógeno inclusive. Los éteres de clorhidrina son obtenidos, por ejemplo, por medio de la reacción de alcoholes divalentes con 2 hasta 5 átomos de carbono, los productos de

- 12 -

alcoxilación de estos alcoholes con hasta 60 unidades inclusive de óxidos de alquileo, glicerina o poliglicerina, que contenga hasta 15 unidades inclusive de glicerina, la eritrita o la pentaeritrita con epiclorhidrina. Por cada mol de uno de los alcoholes citados se emplean, como mínimo, entre 2 y 8 moles de epiclorhidrina. La

5 reacción de las diaminas y de las poliaminas con los éteres de clorhidrina se lleva a cabo de manera usual a temperaturas comprendidas entre 1 y 200°C, de manera preferente comprendidas entre 110°C y 200°C. Por otra parte, las poliéterpoliaminas pueden ser preparadas por medio de la condensación de dietanolamina o de trietanolamina según procedimientos conocidos, como los que han sido divulgados

10 por ejemplo en las publicaciones US 4,404,362, US 4,459,220 y US 2,407,895. De manera preferente son empleadas, a título de componente Aa, polietileniminas que estén amidadas en caso dado hasta un 20 % como máximo. De manera especialmente preferente son empleadas las polietileniminas, que presenten de manera muy especialmente preferente un peso molecular medio comprendido entre 800 y

15 2.000.000, de manera especialmente preferente entre 20.000 y 1.000.000, de manera muy especialmente preferente entre 20.000 y 750.000.

Componente Ab

A título de componente Ab son adecuados los reticulantes como mínimo bifuncionales, que presenten como grupos funcionales una unidad de

20 halógenohidrina, de glicidilo, de aziridina o de isocianato o de un átomo de halógeno.

Los reticulantes adecuados son, por ejemplo, las epihalógenohidrinadas, de manera preferente la epiclorhidrina, así como los α,ω -bis-(clorhidrina)polialquilenglicoléteres y los α,ω -bis(epóxidos) de los

25 polialquilenglicoléteres, que pueden ser obtenidos a partir de los anteriores por medio de un tratamiento con bases. Los éteres de clorhidrina son preparados, por ejemplo, haciéndose reaccionar polialquilenglicoles con epiclorhidrina en la relación molar de 1 hasta, al menos, 2 a 5. Los polialquilenglicoles adecuados son, por ejemplo, el polietilenglicol, el polipropilenglicol y los polibutilenglicoles así como

30 los copolímeros bloque de óxidos de alquileo con 2 hasta 4 átomos de carbono. Los pesos moleculares medios (M_w) de los polialquilenglicoles están comprendidos, en general, entre 100 y 6.000, de manera preferente entre 300 y 2.000 g/mol. Los α,ω -

- 13 -

bis(clorhidrina)polialquilenglicoléteres están descritos, por ejemplo, en la publicación US 4,144,123. De la misma manera, tal como se ha divulgado en dicha publicación, a partir de los éteres de diclorhidrina se forman los correspondientes bisglicidiléteres de los polialquilenglicoles por medio de un tratamiento con bases.

5 Por otra parte, son adecuados, como reticulantes, los α,ω -dicloropolialquilenglicoles, como los que han sido divulgados, por ejemplo, en la publicación EP-A 0 025 515. Estos α,ω -dicloropolialquilenglicoles pueden ser obtenidos haciéndose reaccionar alcoholes divalentes hasta tetravalentes, de manera preferente alcoholes divalentes hasta tetravalentes alcoxilados bien con cloruro de
10 tionilo con disociación de HCl y subsiguiente descomposición catalítica de los compuestos clorosulfonados con disociación de dióxido de azufre, o bien pueden transformarse con fosgeno, con disociación de HCl, en los correspondientes ésteres del ácido bisclorocarbónico y a continuación se obtienen a partir de los anteriores, por medio de una descomposición catalítica bajo disociación de dióxido de carbono
15 los α,ω -dicloroéteres.

Los alcoholes divalentes hasta tetravalentes están constituidos, de manera preferente, por glicoles etoxilados y/o propoxilados, que se hacen reaccionar con 1 hasta 100, de manera preferente con 4 hasta 40 moles de óxido de etileno por mol de glicol.

20 Otros reticulantes adecuados son los α,ω -dicloroalcanos o los dicloroalcanos vecinales, por ejemplo el 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloropropano, el 1,3-dicloropropano, el 1,4-diclorobutano y el 1,6-diclorohexano. Otros reticulantes adecuados son los productos de reacción de alcoholes, como mínimo trivalentes, con epiclorhidrina para dar productos de reacción que presenten, como mínimo, dos
25 unidades de clorhidrina. De manera ejemplificativa se emplean, a título de alcoholes polivalentes, la glicerina, la glicerina etoxilada o propoxilada, la poliglicerina con 2 hasta 15 unidades de glicerina en la molécula así como la poliglicerina en caso dado etoxilada y/o propoxilada. Los reticulantes de este tipo son conocidos por ejemplo por la publicación DE-A 29 16 356. Por otra parte son adecuados aquellos
30 reticulantes que contengan grupos isocianato bloqueados, por ejemplo el trimetilhexametilendiisocianato bloqueado con 2,2,3,6-tetrametilpiperidinona-4. estos reticulantes son conocidos, por ejemplo, por la publicación DE-A 40 28 285.

- 14 -

Por otra parte, son adecuados los reticulantes que contienen unidades de aziridina a base de poliéteres o de hidrocarburos substituidos, por ejemplo el 1,6-bis-N-aziridinohexano. De conformidad con la presente solicitud, los reticulantes pueden ser empleados individualmente o en forma de mezclas constituidas por dos o por
5 varios reticulantes.

De manera especialmente preferente son empleados, a título de componente Ab, las epihalohidrinatas, de manera preferente la epiclorhidrina, los éteres de α,ω -bis-(clorhidrina)polialquilenglicol, los α,ω -bis(epóxidos) de los éteres de polialquilenglicol y/o los bisglicidiléteres de los polialquilenglicoles.

10 **Componente Ac**

A título de componente Ac son adecuados los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados elegidos entre el grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido metilenmalónico y el ácido
15 citracónico. Son preferentes los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados elegidos entre el grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido maleico.

Por otra parte, las sales de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, que han sido citados precedentemente, son adecuadas a título de
20 componente Ac. Las sales adecuadas son, en general, las sales de los metales alcalinos, las sales de los metales alcalinotérreos y las sales de amonio de los ácidos que han sido citados precedentemente. Son preferentes las sales de sodio, de potasio y de amonio. Las sales de amonio pueden derivarse tanto del amoníaco así como también de aminas o de derivados amínicos tales como la etanolamina, la
25 dietanolamina y la trietanolamina. A título de sales de los metales alcalinotérreos entran en consideración, en general, las sales de magnesio y las sales de calcio de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados que han sido citados precedentemente.

Los ésteres adecuados de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente
30 insaturados, que han sido citados precedentemente, se derivan de alcoholes monovalentes con 1 hasta 20 átomos de carbono o de alcoholes divalentes con 2 hasta 6 átomos de carbono. Los ésteres adecuados son, por ejemplo, el éster de

- 15 -

metilo del ácido acrílico, el éster de etilo del ácido acrílico, el éster de n-propilo del ácido acrílico, el éster de isopropilo del ácido acrílico, el éster de n-butilo del ácido acrílico, el éster de isobutilo del ácido acrílico, el éster de metilo del ácido metacrílico, el éster de etilo del ácido metacrílico, el éster de isopropilo del ácido metacrílico, el éster de n-butilo del ácido metacrílico, el acrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de palmitilo, el acrilato de laurilo, el acrilato de diarilo, el metacrilato de laurilo, el metacrilato de palmitilo, el metacrilato de estearilo, el maleinato de dimetilo, el maleinato de dietilo, el maleinato de isopropilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el acrilato de 3-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 3-hidroxipropilo, el acrilato de hidroxibutilo, el metacrilato de hidroxibutilo y el acrilato y el metacrilato de hidroxihexilo.

Las amidas adecuadas de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados son, por ejemplo, la acrilamida, la metacrilamida y la amida del ácido oleico. Los nitrilos adecuados de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados son, de manera preferente, el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. Por otra parte debe entenderse por amidas adecuadas aquellos productos de reacción de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, especialmente del ácido (met)acrílico, con los ácidos amidoalcanosulfónicos. Las amidas adecuadas, que pueden ser obtenidas por medio de la reacción de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, especialmente del ácido (met)acrílico, con los ácidos amidoalcanosulfónicos, son los compuestos de las fórmulas I o II



en las que X o bien no está presente o bien significa un grupo espaciador de las fórmulas $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{-}_n(\text{CH}_3)_n(\text{CH}_2)_m-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, o $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, donde n significa desde 0 hasta 2 y m significa desde 0 hasta 3. Son especialmente preferentes el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ en la fórmula I), el ácido 2-acrilamido-1-

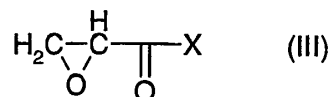
- 16 -

propanosulfónico (X = -C(O)-NH-CH(CH₃)CH₂- en la fórmula I), el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (X = -C(O)-NH-C(CH₃)₂CH₂- en la fórmula I), el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (X = --C(O)-NH-C(CH₃)₂CH₂-- en la fórmula II) y el ácido vinilsulfónico (X no está presente en la

5 fórmula I).

Por otra parte son adecuados a título de componente Ac los ácidos clorocarboxílicos. Los ácidos clorocarboxílicos adecuados son, por ejemplo, el ácido cloroacético, el ácido 2-cloropropiónico, el ácido 2-clorobutírico, el ácido dicloroacético y el ácido 2,2'-dicloropropiónico.

10 Por otra parte son adecuados a título de componente Ac los compuestos de glicidilo, que presentan la fórmula siguiente:



en la que:

X	significa NH ₂ , OMe, OR,
15 Me	significa H, Na, K, amonio y
R	significa alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o hidroxialquilo con 2 hasta 4 átomos de carbono.

Los compuestos preferentes de la fórmula III son el ácido glicidílico, sus sales de sodio, de potasio, de amonio, de magnesio o de calcio, la amida del ácido glicidílico y los ésteres del ácido glicidílico tales como el éster de metilo del ácido glicidílico, el éster de etilo del ácido glicidílico, el éster de n-propilo del ácido glicidílico, el éster de n-butilo del ácido glicidílico, el éster de isobutilo del ácido glicidílico, el éster de 2-etilhexilo del ácido glicidílico, el éster de 2-hidroxipropilo del ácido glicidílico y el éster de 4-hidroxibutilo del ácido glicidílico. Son

20 especialmente preferentes el ácido glicidílico, sus sales de sodio, de potasio o de amonio o la amida del ácido glicidílico.

25

De manera preferente es empleado, a título de componente Ac, un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, de manera especialmente preferente el ácido acrílico, el ácido metacrílico o el ácido maleico, de manera muy especialmente

30 preferente el ácido acrílico.

Los compuestos solubles en agua (componente A) pueden ser preparados

- 17 -

según procedimientos de conformidad con el estado de la técnica. Los procedimientos de obtención adecuados han sido divulgados, por ejemplo, en la publicación DE-A 42 44 194, en la que se hace reaccionar el componente Aa en primer lugar con el componente Ac y sólo a continuación se aporta el componente

5 Ab. Por otra parte es posible, de conformidad con la publicación DE-A 42 44 194, hacer reaccionar los componentes Ac y Ab al mismo tiempo con el componente Aa.

En una forma preferente de realización se preparan los compuestos solubles en agua (componente A) que contienen los componentes Aa, Ab y Ac por medio de un procedimiento, que abarca las etapas de:

- 10 i) la reticulación de polialquilenpoliaminas, de poliamidoaminas, de poliamidoaminas injertadas con etilenimina, de poliéteraminas así como de mezclas de los compuestos citados a título de componente Aa,
- con
- reticulantes como mínimo bifuncionales, que presenten a título de grupo
- 15 funcional una unidad de halógenohidrina, de glicidilo, de aziridina o de isocianato o un átomo de halógeno a título de componente Ab;
- y
- ii) la reacción del producto obtenido en la etapa i) con ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, con sales, ésteres, amidas o nitrilos de los
- 20 ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, con ácidos clorocarboxílicos y/o con compuestos de glicidilo tales como el ácido glicidílico, la glicidilamida o los ésteres de glicidilo a título de componente Ac.

Esta reacción de conformidad con la invención se diferencia de las reacciones

25 que han sido divulgadas en la publicación DE-A 42 44 194 porque se ha modificado la secuencia de la reacción, dado que se lleva a cabo, en primer lugar, una reticulación de los compuestos del componente Aa con reticulantes del componente Ab y, solamente a continuación, se lleva a cabo una reacción de los productos obtenidos con compuestos del componente Ac.

30 ***Etapas i)***

La reticulación de los compuestos del componente Aa con reticulantes del componente Ac se lleva a cabo según procedimientos conocidos por el técnico en la

- 18 -

materia. En general se lleva a cabo la reticulación a una temperatura comprendida entre 10 y 200°C, de manera preferente comprendida entre 30 y 100°C. La reacción se lleva a cabo, de manera usual, a la presión normal. Los tiempos necesarios para la reacción dependen de los componentes Aa y Ab empleados. En general, la duración de la reacción está comprendida entre 0,5 y 20 horas, de manera preferente entre 1 y 10 horas. El reticulante (componente Ab) se aporta en general en solución acuosa de tal manera, que la reacción se lleve a cabo usualmente en solución acuosa. El producto obtenido puede ser aislado o puede hacerse reaccionar directamente, lo cual es preferente, - sin aislamiento - en la etapa ii).

10 ***Etapas ii)***

En la etapa ii) se lleva a cabo la reacción del producto, que ha sido obtenido en la etapa i), con aquellos compuestos del grupo Ac, que contengan un doble enlace monoetilénicamente insaturado, según el tipo de una adición de Michael, mientras que los ácidos clorocarboxílicos y los compuestos de glicidilo de la fórmula I reaccionan, a través del grupo cloro o a través del grupo epóxido, con los grupos amino primarios o secundarios del producto reticulado, obtenido en la etapa i). La reacción se lleva a cabo, en general, a temperaturas comprendidas entre 10 y 200°C, de manera preferente comprendidas entre 30 y 100°C. De manera usual se lleva a cabo la reacción a la presión normal. La duración de la reacción depende de los componentes empleados. En general la duración de la reacción está comprendida entre 0,5 y 100 horas, de manera preferente entre 1 y 50 horas.

De manera usual se lleva a cabo la reacción en solución acuosa, presentándose los productos obtenidos en la etapa i) ya en solución acuosa.

Los componentes Aa y Ab, empleados en el procedimiento de conformidad con la invención, han sido definidos ya más arriba, debiéndose entender

por polialquilenpoliaminas, de conformidad con la presente solicitud, aquellos compuestos que contengan como mínimo 3 átomos de nitrógeno, por ejemplo la dietilentriamina, la trietilentetraamina, la tetraetilenpentaamina, la pentaetilenhexamina, la diaminopropilenetilendiamina, la trisaminopropilamina y la polietilenimina. Las polietileniminas tienen, de manera preferente, un peso molecular medio (M_w) de 300 como mínimo. De manera preferente el peso molecular medio de

- 19 -

las polietileniminas está comprendido entre 800 y 2.000.000, de manera especialmente preferente está comprendido entre 20.000 y 1.000.000, de manera muy especialmente preferente está comprendido entre 20.000 y 750.000, determinado por medio de la difracción de la luz.

5 Las polialquilenpoliaminas pueden estar parcialmente amidadas. Los productos de este tipo son preparados, por ejemplo, por medio de la reacción de las polialquilenpoliaminas con ácidos carboxílicos, con ésteres de ácidos carboxílicos, con anhídridos de ácidos carboxílicos o con halogenuros de ácidos carboxílicos. Las polialquilenpoliaminas son amidadas de conformidad con la presente solicitud para
10 las reacciones subsiguientes de manera preferente entre un 1 y un 30, de manera especialmente preferente hasta un 20 % inclusive. Es necesario que las polialquilenpoliaminas amidadas presenten todavía grupos NH libres con objeto de que puedan reaccionar con los compuestos Ab y Ac. Los ácidos carboxílicos adecuados para llevar a cabo la amidación de las polialquilenpoliaminas son ácidos
15 carboxílicos con 1 hasta 28 átomos de carbono, por ejemplo el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido benzoico, el ácido láurico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido linoleico y el ácido behénico. De la misma forma, es posible llevar a cabo la amidación por medio de la reacción de las polialquilenpoliaminas con alquildicetenos.

20 Por otra parte, las polialquilenaminas pueden ser empleadas en forma parcialmente cuaternizada a título de componente Aa. Los agentes adecuados de cuaternización son, por ejemplo, los halogenuros de alquilo, tales como el cloruro de metilo, el cloruro de etilo, el cloruro de butilo, la epiclorhidrina, el cloruro de hexilo, el sulfato de dimetilo, el sulfato de dietilo y el cloruro de bencilo. Cuando sean
25 empleadas polietileniminas cuaternizadas a modo de componente Aa, el grado de cuaternización estará comprendido de manera preferente entre 1 y 30, de manera especialmente preferente puede ser de hasta el 20 % inclusive.

Las poliamidoaminas pueden ser obtenidas, por ejemplo, por medio de la reacción de ácidos dicarboxílicos con 4 hasta 10 átomos de carbono con
30 polialquilenpoliaminas, que contengan de manera preferente desde 3 hasta 10 átomos de nitrógeno básicos en la molécula. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido maleico, el ácido adípico, el ácido glutárico, el

- 20 -

ácido subérico, el ácido sebácico o el ácido tereftálico. De igual modo pueden ser empleadas mezclas de ácidos carboxílicos, por ejemplo mezclas constituidas por el ácido adípico y por el ácido glutárico o por el ácido maleico y por el ácido adípico. De manera preferente, es empleado el ácido adípico para llevar a cabo la obtención

5 de las poliamidoaminas. Las polialquilenpoliaminas adecuadas, que son condensadas con los ácidos dicarboxílicos, ya han sido citadas más arriba, por ejemplo, son adecuadas la dietilentriamina, la trietilentetraamina, la dipropilentriamina, la tripropilentetraamina, la dihexametilentriamina, la aminopropiletilendiamina y la bis-aminopropil-etilen-diamina. En la obtención de las poliamidoaminas pueden ser

10 empleadas las polialquilenpoliaminas también en forma de mezclas. La obtención de las poliamidoaminas se lleva a cabo de manera preferente en substancia pero, sin embargo, también puede llevarse a cabo, en caso dado, en disolventes inertes. La condensación de los ácidos dicarboxílicos con las polialquilenpoliaminas se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo situadas en el intervalo comprendido entre

15 120 y 220°C. El agua, formada durante la reacción, se elimina de la mezcla de la reacción por destilación. La condensación puede ser llevada a cabo, en caso dado, en presencia de lactonas o de lactamas de ácidos carboxílicos con 4 hasta 8 átomos de carbono. Por cada mol de ácido dicarboxílico son empleadas, en general, desde 0,8 hasta 1,4 moles de una polialquilenpoliamina. Las poliamidoaminas, que pueden ser

20 obtenidas de este modo, presentan grupos NH primarios y secundarios y son solubles en agua.

A título de componente Ac son adecuados los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, que presenten, manera preferente, desde 3 hasta 18 átomos de carbono en el resto alquénico. Los ácidos carboxílicos monoetilénicamente

25 insaturados adecuados son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido alilacético, el ácido vinilacético, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido etacónico, el ácido metilenmalónico y el ácido citracónico, el ácido oleico y el ácido linolénico. Son preferentes los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados elegidos entre el grupo constituido por

30 el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido maleico.

Por otra parte, las sales de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, que han sido citados precedentemente, son adecuadas a título de

- 21 -

componente Ac. Las sales adecuadas son, en general, las sales de los metales alcalinos, las sales de los metales alcalinotérreos y las sales de amonio de los ácidos que han sido citados precedentemente. Son preferentes las sales de sodio, de potasio y de amonio. Las sales de amonio pueden derivarse tanto del amoníaco así como

5 también de aminas o de derivados amínicos tales como la etanolamina, la dietanolamina y la trietanolamina. A título de sales de los metales alcalinotérreos entran en consideración, en general, las sales de magnesio y las sales de calcio de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados que han sido citados precedentemente.

10 Los ésteres adecuados de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, que han sido citados precedentemente, ser derivan de alcoholes monovalentes con 1 hasta 20 átomos de carbono o de alcoholes divalentes con 2 hasta 6 átomos de carbono. Los ésteres adecuados son, por ejemplo, el éster de metilo del ácido acrílico, el éster de etilo del ácido acrílico, el éster de n-propilo del

15 ácido acrílico, el éster de isopropilo del ácido acrílico, el éster de n-butilo del ácido acrílico, el éster de isobutilo del ácido acrílico, el éster de metilo del ácido metacrílico, el éster de etilo del ácido metacrílico, el éster de isopropilo del ácido metacrílico, el éster de n-butilo del ácido metacrílico, el acrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de palmitilo, el acrilato de laurilo, el acrilato

20 de diarilo, el metacrilato de laurilo, el metacrilato de palmitilo, el metacrilato de estearilo, el maleinato de dimetilo, el maleinato de dietilo, el maleinato de isopropilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el acrilato de 3-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 3-hidroxipropilo, el acrilato de hidroxibutilo, el metacrilato de

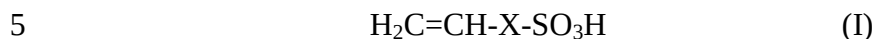
25 hidroxibutilo y el acrilato y el metacrilato de hidroxihexilo.

Las amidas adecuadas de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados son, por ejemplo, la acrilamida, la metacrilamida y la amida del ácido oleico. Los nitrilos adecuados de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados son, de manera preferente, el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. Por otra

30 parte debe entenderse por amidas adecuadas aquellos productos de reacción de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, especialmente del ácido (met)acrílico, con los ácidos amidoalcanosulfónicos. Las amidas adecuadas, que

- 22 -

pueden ser obtenidas por medio de la reacción de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, especialmente del ácido (met)acrílico, con los ácidos amidoalcanosulfónicos, son los compuestos de las fórmulas I o II



en las que X o bien no está presente o bien significa un grupo espaciador de las fórmulas $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{-}_n(\text{CH}_3)_n(\text{CH}_2)_m-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, o $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, donde n significa desde 0 hasta 2 y m significa desde 0 hasta 3. Son especialmente preferentes el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ en la fórmula I), el ácido 2-acrilamido-1-propanosulfónico (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ en la fórmula I), el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ en la fórmula I), el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ en la fórmula II) y el ácido vinilsulfónico (X no está presente en la fórmula I).

Por otra parte son adecuados a título de componente Ac los ácidos clorocarboxílicos. Los ácidos clorocarboxílicos adecuados son, por ejemplo, el ácido cloroacético, el ácido 2-cloropropiónico, el ácido 2-clorobutírico, el ácido dicloroacético y el ácido 2,2'-dicloropropiónico.

Por otra parte son adecuados a título de componente Ac los compuestos de glicidilo, que presentan la fórmula siguiente:



en la que:

X significa NH_2 , OMe, OR,
 Me significa H, Na, K, amonio y
 R significa alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o hidroxialquilo con
 30 2 hasta 4 átomos de carbono.

Los compuestos preferentes de la fórmula III son el ácido glicidílico, sus sales

- 23 -

de sodio, de potasio, de amonio, de magnesio o de calcio, la amida del ácido glicidílico y los ésteres del ácido glicidílico tales como el éster de metilo del ácido glicidílico, el éster de etilo del ácido glicidílico, el éster de n-propilo del ácido glicidílico, el éster de n-butilo del ácido glicidílico, el éster de isobutilo del ácido glicidílico, el éster de 2-etilhexilo del ácido glicidílico, el éster de 2-hidroxipropilo del ácido glicidílico y el éster de 4-hidroxibutilo del ácido glicidílico. Son especialmente preferentes el ácido glicidílico, sus sales de sodio, de potasio o de amonio o la amida del ácido glicidílico.

De manera preferente es empleado, a título de componente Ac, un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, de manera especialmente preferente el ácido acrílico, el ácido metacrílico o el ácido maleico, de manera muy especialmente preferente el ácido acrílico.

Otro objeto de la presente solicitud está constituido por los compuestos solubles en agua que pueden ser preparados de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención de la presente solicitud que comprende las etapas i) e ii).

Las composiciones de conformidad con la invención pueden contener, además del componente A y agua, otros componentes B hasta G.

Componente B

Las composiciones, de conformidad con la invención, contienen desde un 0,01 hasta un 80 % en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 30 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,01 hasta un 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente desde un 0,01 hasta un 5 % en peso como mínimo de un tensioactivo, elegido entre el grupo constituido por los tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos, a título de componente B.

Los tensioactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, los sulfatos de alcoholes grasos de los alcoholes grasos con 8 hasta 22, de manera preferente con 8 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo los sulfatos de alcoholes con 9 hasta 11 átomos de carbono, los sulfatos de alcoholes con 12 hasta 13 átomos de carbono, los sulfatos de alcoholes con 14 hasta 18 átomos de carbono tales como el sulfato de laurilo, el sulfato de cetilo, el sulfato de miristilo, el sulfato de palmitilo, el sulfato de estearilo o el sulfato de alcoholes grasos de sebo.

- 24 -

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono etoxilados, sulfatados (alquilétersulfatos) o bien sus sales solubles. Los compuestos de este tipo se preparan, por ejemplo, llevándose a cabo la alcoxilación en primer lugar de un alcohol con 8 hasta 22 átomos de carbono, de manera preferente con 10 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo un alcohol graso y sulfatándose a continuación el producto de la alcoxilación. Para llevar a cabo la alcoxilación se emplea, de manera preferente, el óxido de etileno, empleándose desde 2 hasta 50, de manera preferente desde 2 hasta 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso. Sin embargo, la alcoxilación de los alcoholes puede llevarse a cabo también con óxido de propileno solo y, en caso dado, con óxido de butileno. Por otra parte, son adecuados aquellos alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono alcoxilados, que contengan óxido de etileno y óxido de propileno o que contengan óxido de etileno y óxido de butileno. Los alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono alcoxilados pueden contener las unidades de óxido de etileno, de óxido de propileno y de óxido de butileno en forma de bloques o según una distribución estadística.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los alcanosulfonatos tales como los alcanosulfonatos con 8 hasta 24 átomos de carbono, de manera preferente con 10 hasta 18 átomos de carbono así como los jabones tales como las sales de Na y las sales de K de los ácidos carboxílicos con 8 hasta 24 átomos de carbono.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los alquilbencenosulfonatos lineales con 8 hasta 20 átomos de carbono (LAS), de manera preferente los alquilbencenosulfonatos y los alquiltoluenosulfonatos con 9 a 13 átomos de carbono, lineales.

Por otra parte son adecuados como tensioactivos aniónicos los sulfonatos y los disulfonatos de olefinas con 8 hasta 24 átomos de carbono, que pueden representar también mezclas constituidas por alquenosulfonatos y por hidroxialcanosulfonatos o bien por alquenodisulfonatos y por hidroxialcanodisulfonatos, los alquiléstersulfonatos, los ácidos policarboxílicos sulfonados, los sulfonatos de alquilglicerina, los glicerinéstersulfonatos de ácidos grasos, los alquilfenolpoliglicolétersulfatos, los sulfonatos de parafina con 20 hasta 50 átomos de carbono (basados en parafina o en mezclas de parafina, obtenidas a

- 25 -

partir de fuentes naturales), los fosfatos de alquilo, los acilisetionatos, los aciltauratos, los acilmetiltauratos, los ácidos alquilsuccínicos, los ácidos alquenilsuccínicos o sus semiésteres o sus semiamidas, los ácidos alquilsulfosuccínicos o sus amidas, los monoésteres y los diésteres de los ácidos sulfosuccínicos, los acilsarcosinatos, los alquilpoliglicósidos sulfatados, los alquilpoliglicolcarboxilatos así como los hidroxialquilsarcosinatos.

Del mismo modo, los fosfatos de alquilo son tensioactivos aniónicos adecuados.

Los tensioactivos aniónicos son aportados a la composición de conformidad con la invención de manera preferente en forma de sales. Las sales adecuadas son las sales de los metales alcalinos tales como las sales de sodio, de potasio, de litio y las sales de amonio tales como las sales de hidroxietilamonio, las sales de di(hidroxietil)amonio y las sales de tri(hidroxietil)amonio.

Los tensioactivos aniónicos pueden ser empleados individualmente o en combinación con diversos tensioactivos aniónicos así como en mezcla con los otros tensioactivos citados. Pueden ser empleados tensioactivos aniónicos de una sola clase, por ejemplo únicamente sulfatos de alcoholes grasos o únicamente alquilbencenosulfonatos, pero también pueden ser empleadas mezclas constituidas por diversas clases, por ejemplo una mezcla formada por sulfatos de alcoholes grasos y por alquilbencenosulfonatos.

Los tensioactivos aniónicos preferentes son los alquilétersulfatos, los sulfatos de alquilo y los fosfatos de alquilo.

Como tensioactivos no iónicos son adecuados, por ejemplo, los alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono alcoxilados tales como los alcoxilatos de los alcoholes grasos o los alcoxilatos de los oxoalcoholes. La alcoxilación puede llevarse a cabo con óxido de etileno, con óxido de propileno y/o con óxido de butileno. En este caso pueden ser empleados a título de tensioactivos todos los alcoholes alcoxilados, que contengan adicionadas, como mínimo, dos moléculas de uno de los óxidos de alquilenos que han sido citados precedentemente. En este caso entran en consideración también los copolímeros bloque del óxido de etileno, del óxido de butileno y/o del óxido de propileno o los productos de adición que contengan a los citados óxidos de alquilenos en una distribución estadística. Por mol de alcohol son

- 26 -

empleados desde 2 hasta 50, de manera preferente desde 3 hasta 20 moles como mínimo de un óxido de alquileo. El óxido de etileno es empleado de manera preferente a título de óxido de alquileo. Los alcoholes tienen de manera preferente desde 10 hasta 18 átomos de carbono.

5 Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados está constituida por los etoxilatos de alquilfenol con alquilcetenos con 6 hasta 14 átomos de carbono y con 5 hasta 30 moles de unidades de óxido de etileno.

10 Otra clase de tensioactivos no iónicos está constituida por los alquilpoliglucósidos con 8 hasta 22, de manera preferente con 10 hasta 18 átomos de carbono en la cadena alquilo. Estos compuestos contienen en la mayoría de los casos desde 1 hasta 20, de manera preferente desde 1,1 hasta 5 unidades glucósido. Otra clase de tensioactivos no iónicos está constituida por las N-alquilglucamidas.

 Como tensioactivos no iónicos son adecuados, por otra parte, los alquilaminoalcoxilatos o los alquilamidoetoxilatos.

15 De manera preferente, las composiciones de conformidad con la invención contienen alcoholes con 10 hasta 16 átomos de carbono, etoxilados con 3 hasta 12 moles de óxido de etileno, de manera especialmente preferente contienen alcoholes grasos etoxilados. Por otra parte son preferentes los alquilpoliglucósidos, los alcoxilatos de alquilamina y los etoxilatos de amida.

20 Pueden ser empleados tensioactivos no iónicos individuales o puede ser empleada una combinación de diversos tensioactivos no iónicos o puede ser empleada una mezcla con otros de los tensioactivos citados. De manera preferente son empleados los alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono alcoxilados, solos.

25 Ejemplos típicos de los tensioactivos anfóteros son las alquilbetaínas, las alquilamidobetaínas, los aminopropionatos, los aminoglicinatos o los compuestos anfóteros de imidazolio. Ejemplos preferentes son el cocoanfocarboxipropionato, el ácido cocoamidocarboxipropiónico, el cocoanfocarboxiglicinato y el cocoanfoacetato.

30 Los tensioactivos catiónicos adecuados son las sales de amonio cuaternarias substituidas o no substituidas, de cadena lineal o de cadena ramificada, por ejemplo los halogenuros de dialquildimetilamonio con 8-6 átomos de carbono, los halogenuros de dialcoxidimetilamonio o las sales de imidazolio con resto alquilo de

cadena larga.

De una manera muy especialmente preferente son empleados, a título de componente B, los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos no iónicos o las combinaciones formadas por los tensioactivos aniónicos y por los tensioactivos no iónicos. De una manera muy especialmente preferente, el componente B se elige entre los sulfatos de alcoholes grasos, los alquilétersulfatos, los alcoxilatos de alcoholes grasos y las mezclas de los mismos.

Componente C

El disolvente orgánico soluble en agua (componente C) se emplea en las composiciones de conformidad con la invención, en general, en una cantidad comprendida entre 0 y un 50 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,1 y un 30 % en peso, de manera especialmente preferente comprendida entre un 0,5 y un 15 % en peso, de manera muy especialmente preferente comprendida entre un 1 y un 10 % en peso.

Los disolventes orgánicos solubles en agua adecuados son los alcoholes con 1 hasta 6 átomos de carbono y/o los éteralcoholes, siendo preferentes mezclas de diversos alcoholes y/o de diversos éteralcoholes.

Los alcoholes adecuados son la glicerina, el propilenglicol, el etilenglicol, el etanol, el isopropanol y el n-propanol. Los éteralcoholes adecuados son los éteralcoholes con hasta 10 átomos de carbono inclusive en la molécula, por ejemplo el etilenglicolmonobutiléter, el propilenglicolmonobutiléter, el dietilenglicolmonobutiléter, el propilenglicolmonobutiléter terciario y el propilenglicolmonoetiléter. El etilenglicolmonobutiléter y el propilenglicolmonobutiléter son especialmente preferentes. De una manera muy especialmente preferente, el componente C se elige entre el etanol, el isopropanol, el n-propanol, los etilenglicolmonobutiléteres, los propilenglicolmonobutiléteres y mezclas constituidas por dos o por más de los disolventes orgánicos solubles en agua que han sido citados.

Cuando sea utilizado un alcohol y un éteralcohol en mezcla, la relación en peso entre el alcohol y el éteralcohol se encontrará comprendida de manera preferente entre 1 a 2 hasta 4 a 1. En las mezclas de dos éteralcoholes diferentes, de manera preferente el etilenglicolmonobutiléter y el propilenglicolmonobutiléter, la

- 28 -

relación en peso está comprendida, de manera preferente, entre 1 a 6 hasta 6 a 1, de manera especialmente preferente está comprendida entre 1 a 5 hasta 5 a 1, de manera muy especialmente preferente es de 4 a 1, siendo especialmente preferente la proporción del éteralcohol con un número menor de átomos de carbono la mayor de ambas.

Componentes D y E

El amoníaco y/o como mínimo una alcanolamina (componente D) o bien como mínimo un ácido inorgánico, un ácido carboxílico y/o un ácido sulfónico (componente E) son empleados respectivamente en una proporción comprendida, en general, entre 0 y un 5 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,01 y un 3 % en peso, de manera especialmente preferente comprendida entre un 0,02 y un 1 % en peso, de manera muy especialmente preferente comprendida entre un 0,05 y un 0,5 % en peso.

A título de componente D son empleados, de manera preferente, el amoníaco y/o las alcanolaminas, que contengan desde 1 hasta 9 átomos de carbono en la molécula. De manera preferente son empleadas como alcanolaminas la etanolamina, de manera especialmente preferente la monoetanolamina.

Además del amoníaco y/o de la alcanolamina, al menos única, la composición de conformidad con la invención puede contener, adicionalmente, como mínimo, un ácido inorgánico, un ácido carboxílico o un ácido sulfónico, encontrándose la relación molar entre el amoníaco y/o la alcanolamina con respecto al ácido carboxílico de manera preferente entre 1 a 0,9 hasta 1 a 0,1. Los ácidos carboxílicos adecuados son los ácidos carboxílicos, que contengan desde 1 hasta 6 átomos de carbono, pudiéndose tratar de los ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos o policarboxílicos. Ejemplos de los ácidos carboxílicos adecuados son el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido cítrico, el ácido succínico y el ácido adípico, siendo preferentes el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido cítrico y el ácido láctico, siendo muy especialmente preferente el ácido acético. Ejemplos de los ácidos sulfónicos adecuados son el ácido amidosulfónico y el ácido metanosulfónico, siendo preferente el ácido amidosulfónico. Ejemplos de ácidos inorgánicos adecuados son el HCl y el H₃PO₄.

Componente F

- 29 -

El adyuvante, al menos único, es empleado en una proporción comprendida, en general, entre 0 y un 10 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,1 y un 5 % en peso, de manera especialmente preferente comprendida entre un 0,1 y un 3 % en peso.

5 A los adyuvantes pertenecen los adyuvantes inorgánicos y los (co)adyuvantes orgánicos.

A título de adyuvantes inorgánicos son adecuados todos los adyuvantes inorgánicos usuales tales como los aluminosilicatos, los silicatos, los carbonatos, los fosfatos y los fosfonatos.

10 Los adyuvantes inorgánicos adecuados son conocidos por el técnico en la materia y han sido divulgados, por ejemplo, en la publicación DE-A 101 60 993.

A título de (co)adyuvantes son empleados, por ejemplo, los policarboxilatos de bajo peso molecular. Por otra parte son adecuadas las sales de los ácidos fosfónicos y los policarboxilatos oligómeros o polímeros. De la misma manera son
15 adecuados los copolímeros y los terpolímeros de los ácidos dicarboxílicos con 4 hasta 8 átomos de carbono insaturados con monómeros monoetilénicamente insaturados, que además pueden estar modificados, así como los ácidos poliglicoxílicos, los ácidos poliamidocarboxílicos y los ácidos poliamidocarboxílicos modificados, el ácido poliasparagínico o los cocondensados del ácido asparagínico
20 con otros aminoácidos, los ácidos monocarboxílicos o los ácidos dicarboxílicos con 4 hasta 25 átomos de carbono y/o las monoaminas o las diaminas con 4 hasta 25 átomos de carbono, los productos de condensación del ácido cítrico con los ácidos hidroxicarboxílicos o los compuestos polihidroxi con pesos moleculares, en general, de hasta 10.000 inclusive, de manera preferente de hasta 5.000 inclusive.

25 Los (co)adyuvantes orgánicos adecuados han sido citados, por ejemplo, en la publicación DE-A 101 60 993.

Por otra parte, las composiciones de conformidad con la invención pueden contener, además de los componentes A hasta F, otros productos auxiliares y aditivos a título de componente G.

30 **Componente G**

Los otros productos auxiliares y aditivos pueden estar presentes en la composición de conformidad con la invención en una cantidad comprendida entre 0

- 30 -

y un 5 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,01 y un 3 % en peso.

Los productos auxiliares y aditivos adecuados comprenden todos los productos auxiliares y aditivos que son empleados de manera usual en los agentes de tratamiento y de limpieza para las superficies duras, de manera preferente los colorantes, las esencias perfumantes, los reguladores del pH, por ejemplo el ácido cítrico, la alcanolamina o el NaOH, los agentes para la conservación, los formadores de complejos para los iones alcalinotérreos, los enzimas, los sistemas de blanqueo, los polímeros para el desprendimiento de la suciedad -Soil-Release-, los reforzadores de la espuma, los atenuadores de la espuma o los inhibidores de la espuma, los biocidas, los agentes protectores contra el empañado y/o contra la corrosión, los agentes de suspensión, los agentes de carga, los agentes de ajuste inorgánicos, los agentes desinfectantes, los compuestos hidrótrofos, los antioxidantes, los promotores de la disolución, los agentes dispersantes, los agentes auxiliares de la transformación, los solubilizantes, los suavizantes y los productos antiestáticos.

Los productos auxiliares y aditivos adecuados han sido citados, por ejemplo, en la publicación DE-A 101 60 993.

Las composiciones de conformidad con la invención son preparadas, por regla general, por medio de la formación de una mezcla de los componentes A hasta G, en tanto en cuanto estén presentes en la composición de conformidad con la invención, así como de agua.

Las composiciones pueden ser empleadas, por ejemplo, a título de agentes para el tratamiento previo o para el tratamiento final de las superficies duras, especialmente de cristal y de cerámica o como agentes de limpieza para limpiacristales, para limpiadores de suelos, para limpiadores multiusos, para limpiadores del baño, para agentes de aclarado por enjuagado, para agentes para el fregado de la vajilla destinados a la limpieza a mano o a máquina de la vajilla, los limpiadores de máquinas, los desengrasantes para metales, los limpiadores a alta presión, los limpiadores alcalinos, los limpiadores ácidos, los desengrasantes de alta gama, los limpiadores para vaquerías, etc. De manera preferente, las composiciones son empleadas a título de agentes para el tratamiento previo o para el tratamiento final destinados a las superficies duras, especialmente el cristal y la cerámica, o a título de agentes de limpieza tales como limpiacristales, limpiadores para suelos,

limpiadores multiusos y limpiadores para cuarto de baño.

Otro objeto de la presente solicitud consiste en un procedimiento para llevar a cabo el tratamiento de superficies duras, poniéndose en contacto las superficies duras con la composición de conformidad con la invención.

5 Las composiciones adecuadas y las superficies duras ya han sido citadas precedentemente. La "puesta en contacto" se lleva a cabo en general por medio de un enjuagado, por pulverización o por frotado con un paño o según otros procedimientos conocidos por el técnico en la materia. La "puesta en contacto" puede llevarse a cabo como tratamiento previo o como tratamiento final antes o después de una limpieza, durante la limpieza o independientemente de una limpieza.

Otro objeto consiste en el empleo de los compuestos solubles en agua, que pueden ser obtenidos por medio de la reacción de

- aa) polialquilenpoliaminas, poliamidoaminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina, poliéteraminas así como mezclas de los compuestos citados, a título de componente Aa,
- 15 ab) en caso dado reticulantes como mínimo bifuncionales, que presenten a título de grupo funcional una unidad de halógenohidrina, de glicidilo, de aziridina o de isocianato o un átomo de halógeno, a título de componente Ab, y
- ac) ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados elegidos entre el grupo
- 20 constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido metilenmalónico y el ácido citracónico, las sales, los ésteres, las amidas o los nitrilos de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, los ácidos clorocarboxílicos y/o los compuestos de glicidilo tales como el ácido
- 25 glicidílico, la glicidilamida o los ésteres de glicidilo,

para llevar a cabo el tratamiento de superficies duras para un secado rápido y exento de rayas, para facilitar el desprendimiento de la suciedad, para disminuir o para evitar la condensación de agua y/o la formación de huellas de agua secas sobre las superficies duras. Los compuestos solubles en agua preferentes y las superficies ya han sido citados precedentemente. Los compuestos pueden ser empleados en agentes de tratamiento previo o en agentes de tratamiento final para superficies duras, especialmente cristal y cerámica, o en agentes de limpieza tales como limpiacristales,

- 32 -

limpiadores para suelos, limpiadores multiusos, limpiadores para cuarto de baño, agentes de aclarado por enjuagado, agentes para el fregado de la vajilla destinados a la limpieza a mano o a máquina de la vajilla, en limpiadores de máquinas, en desengrasantes para metales, en limpiadores a alta presión, en limpiadores alcalinos, en limpiadores ácidos, en desengrasantes de alta gama, en limpiadores para vaquerías, etc. De manera preferente, los compuestos solubles en agua son empleados en agentes para el tratamiento previo o en agentes para el tratamiento final destinados a las superficies duras, especialmente el cristal y la cerámica, o en agentes de limpieza tales como limpiacristales, limpiadores para suelos, limpiadores multiusos y limpiadores para cuarto de baño.

Otro objeto de la presente solicitud consiste en el empleo de los compuestos solubles en agua, que pueden ser obtenidos por medio de la reacción de

- aa) polialquilenpoliaminas, poliamidoaminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina, poliéteraminas así como mezclas de los compuestos citados, a título de componente Aa,
- ab) en caso dado reticulantes como mínimo bifuncionales, que presenten a título de grupo funcional una unidad de halógenohidrina, de glicidilo, de aziridina o de isocianato o un átomo de halógeno, a título de componente Ab, y
- ac) ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados elegidos entre el grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido metilenmalónico y el ácido citracónico, las sales, los ésteres, las amidas o los nitrilos de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, los ácidos clorocarboxílicos y/o los compuestos de glicidilo tales como el ácido glicidílico, la glicidilamida o los ésteres de glicidilo,

en aplicaciones de los limpiadores para llevar a cabo la dispersión de la suciedad y, de manera especial, de los jabones de cal. Los compuestos solubles en agua preferentes y las superficies ya han sido citados precedentemente. Por medio de la dispersión se inhibe la precipitación de los jabones de cal y, de este modo, se impide el depósito sobre las superficies que deben ser limpiadas. Por otra parte, los compuestos solubles en agua (componente A) presentan propiedades que impiden que la suciedad producida por los jabones de cal se adhiera sobre las superficies

- 33 -

tratadas con los compuestos solubles en agua (componente A) y de este modo favorecen el efecto. Se desprende de una manera claramente más fácil la suciedad producida por los jabones de cal, que se depositan sobre estas superficies.

5 Cuando se precipiten jabones de cal sobre aquellas superficies, que hayan sido tratadas previamente con los compuestos solubles en agua (componente A), estas superficies pueden ser limpiadas a continuación de una manera mucho más fácil que las superficies que no han sido sometidas a un tratamiento previo.

10 Otro objeto de la presente solicitud consiste en el empleo de las composiciones de conformidad con la invención para llevar a cabo el tratamiento de superficies duras para el secado rápido y exento de rayas, para facilitar el desprendimiento de la suciedad, para disminuir o para evitar la condensación del agua y/o la formación de huellas de agua secas sobre las superficies duras. Las composiciones preferentes y las superficies ya han sido citadas precedentemente. De manera preferente son empleadas las composiciones en agentes para el tratamiento
15 previo o para el tratamiento final para superficies duras, especialmente cristal y cerámica o en agentes de limpieza tales como limpiacristales, limpiadores para suelos, limpiadores multiusos y limpiadores para cuarto de baño.

Otro objeto de la presente solicitud consiste en el empleo de las composiciones de conformidad con la invención según la presente solicitud en
20 aplicaciones de los limpiadores para llevar a cabo la dispersión de la suciedad y, de manera especial, de los jabones de cal. Las composiciones preferentes y las superficies ya han sido citadas precedentemente.

Ejemplos

Ejemplos de obtención:

25 **Ejemplo de obtención 1:**

Polímero 1 - Reticulación de polietilenimina y a continuación adición de Michael con ácido acrílico

Se disponen en un matraz de cuatro cuellos con agitador metálico y con refrigerante de reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno, 196 g de polietilenamina
30 (anhidra, Mw = 25.000 g/mol, Lupasol ® WF) y se diluyen con 588 g de agua completamente desionizada hasta el 25 %. Se calienta bajo agitación hasta 70°C y, a esta temperatura, se aportan rápidamente 40 ml de una solución acuosa al 22 % de un

- 34 -

reticulante. El reticulante es un producto de reacción de un polietilenglicol con un peso molecular medio de 1.500, con epiclorhidrina. Una vez concluida la adición se agita la mezcla durante 5 horas a 70°C. A continuación se calienta hasta 80°C y se añaden, gota a gota, a esta temperatura 263,2 g de ácido acrílico en el transcurso de 3 horas. Una vez concluida la adición se continúa agitando durante otra hora la solución a 80°C. Tras el enfriamiento se obtiene una solución viscosa, amarillo-anaranjada, del producto con un contenido en materia sólida del 42 % (2 h, vacío/120°C) y con un valor K (1 % en agua) de 17.

Ejemplo de obtención 2:

10 Polímero 2 - Reacción de polietilenimina en una adición de Michael con ácido acrílico

Se disponen en un matraz de cuatro cuellos, con agitador metálico y con refrigerante de reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno, 350 g de polietilenamina (al 56 %, Mw = 25.000 g/mol, Lupasol ® HF) y se diluyen con 456 g de agua completamente desionizada hasta el 24 %. Se calienta hasta 80°C y, a esta temperatura, se añaden, gota a gota, 259,4 g de ácido acrílico en el transcurso de 3 horas. Una vez concluida la adición se continúa agitando la solución a 80°C durante otras 6 horas. Tras el enfriamiento se obtiene una solución viscosa, amarillo-anaranjada, del producto con un contenido en materia sólida del 43,2 % (2 h, vacío/120°C) y con un valor K (1 % en agua) de 14,9.

Ejemplo de obtención 3:

Polímero 3 - Reticulación de polietilenimina y a continuación adición de Michael con ácido acrílico

Se disponen en un matraz de cuatro cuellos con agitador metálico y con refrigerante de reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno, 350 g de polietilenamina (al 56 %, Mw = 25.000 g/mol, Lupasol ® HF) y se diluyen con 456 g de agua completamente desionizada. Se calienta bajo agitación hasta 70°C y, a esta temperatura, se aportan rápidamente 18 ml de una solución acuosa al 50 % de un reticulante. El reticulante es un producto de reacción de un polietilenglicol con un peso molecular medio de 660, con epiclorhidrina. Una vez concluida la adición se agita la mezcla durante 5 horas a 70°C. A continuación se calienta la solución de la reacción hasta 80°C y a esta temperatura, se combina, gota a gota, con 259,4 g de

- 35 -

ácido acrílico en el transcurso de 3 horas. Una vez concluida la adición se continúa agitando la solución a 95°C durante otras cuatro horas. Tras el enfriamiento se obtiene una solución viscosa, amarillo-anaranjada, del producto con un contenido en materia sólida del 44,1 % (2 h, vacío/120°C) y con un valor K (1 % en agua) de 23,1.

5 **Ejemplo de obtención 4:**

Polímero 4 - Reticulación de polietilenimina y a continuación adición de Michael con AMPS

Se disponen en un matraz de cuatro cuellos con agitador metálico y con refrigerante de reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno, 350 g de polietilenamina (al
10 56%, Mw = 25.000 g/mol, Lupasol ® HF) y se diluyen con 434 g de agua completamente desionizada. Se calienta a 55°C bajo agitación y, a esta temperatura, se aportan rápidamente 40 ml de una solución acuosa al 22 % de un reticulante. El reticulante es un producto de reacción de un polietilenglicol con un peso molecular medio de 1.500, con epiclorhidrina. Una vez concluida la adición se agita la mezcla a
15 70°C durante 1 hora. A continuación se combinan 203 g de la carga con 0,19 g de hidroquinona, se calientan a 80°C y, a esta temperatura, se añaden, gota a gota, 186,5 g de AMPS en 560 g de agua en el transcurso de 3 horas. Una vez concluida la adición se continúa agitando la solución a 80°C durante otras 48 horas. Tras el enfriamiento se obtiene una solución viscosa, amarillo-anaranjada, del producto con
20 un contenido en materia sólida del 25,5 % (2 h, vacío/120°C) y con un valor K (1 % en agua) de 22,9.

Ejemplo de obtención 5:

Polímero 5 - Adición de Michael de polietilenimina con reticulación previa, con ácido vinilsulfónico

Se calientan 406 g de la carga sólo previamente reticulada constituida por el
25 polímero del ejemplo 4, a 80°C y, a esta temperatura, se añaden gota a gota 936,7 g de la sal de Na del ácido vinilsulfónico (al 25 % en agua, Tamol® VS) en el transcurso de 3 horas. Una vez concluida la adición se continúa agitando la solución a 80°C durante otras 48 horas. Tras el enfriamiento se obtiene una solución viscosa,
30 amarillo-anaranjada, del producto con un contenido en materia sólida del 34,7 % (2 h, vacío/120°C) y con un valor K (1 % en agua) de 22, 3.

El valor K según Fikentscher representa una medida del peso molecular del

- 36 -

polímero y se determina de conformidad con la publicación del autor H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13, 38 hasta 64 y 71 hasta 74 (1932) en forma de solución al 1 % en peso en agua.

Ejemplos de aplicación:

5 Ejemplo de aplicación A

A partir de los polímeros 1 hasta 5 se preparan respectivamente soluciones al 0,5 % en agua. Con fines comparativos son empleados un limpiador para cuarto de baño usual en el comercio (biff ®) y el mismo limpiador para cuarto de baño con adición de un 0,5 % del polímero procedente del ejemplo de obtención 1.

10 Para los ensayos son empleados baldosines de cerámica Novoker. En primer lugar se miden los ángulos de contacto de los baldosines. Se añaden respectivamente 0,3 g de las soluciones polímeras sobre cada uno de los baldosines y son frotados sobre la superficie con un movimiento circular uniforme con un paño durante 30 segundos. A continuación se dejan secar los baldosines en posición horizontal.

15 Los baldosines se disponen a continuación perpendicularmente y se pulverizan con aproximadamente 10,5 g de agua potable (dureza 10,4° dH) con diez golpes de pulverización. Se evalúa el aspecto de la película de agua (véase la tabla 1). A continuación se dejan reposar los azulejos durante 15 minutos con ventilación. En este caso se controla el tiempo que es necesario para llevar a cabo el secado total

20 (véase la tabla 2). De la misma manera se evalúa el aspecto de los baldosines tras el secado (tabla 3). A continuación se determina de nuevo el ángulo de contacto (tabla 4). Todo el proceso (pulverización / secado) se repite 5 veces. Con fines comparativos se pulveriza de la misma manera un baldosín no tratado, se evalúa y se mide.

25 **Tabla 1 Aspecto de la película de agua**

Polímero	Tras el 1er. ciclo	Tras el 2º ciclo	Tras el 3er. ciclo	Tras el 5º ciclo
Ausente	se escurre en forma de rayas, gotas	se escurre en forma de rayas, gotas	se escurre en forma de rayas, gotas	se escurre en forma de rayas, gotas
1	película	película	½ delgada	1/3 delgada

- 37 -

Polímero	Tras el 1er. ciclo	Tras el 2º ciclo	Tras el 3er. ciclo	Tras el 5º ciclo
	delgada	delgada abajo	arriba, en forma de rayas delgada	arriba, en forma de rayas abajo
2	película delgada	película delgada	½ delgada arriba, en forma de rayas abajo	1/3 delgada arriba, en forma de rayas abajo
3	película delgada	película delgada	película delgada, se agrieta en el centro	se escurre en forma de rayas, gotas
4	película delgada, se agrieta arriba	en forma de rayas arriba, delgada abajo	en forma de rayas arriba, delgada abajo	
5	película delgada	película delgada, se agrieta en el centro	se escurre en forma de rayas, gotas	
Limpiador para cuarto de baño	película delgada	película delgada	mitad superior delgada, en forma de rayas abajo, gotas	mitad superior delgada, en forma de rayas abajo, gotas
Limpiador para cuarto de baño + polímero 1	película delgada	película delgada	película delgada	mitad superior delgada, en forma de rayas abajo, gotas

- 38 -

Tabla 2 Tiempo necesario para el secado (min)

EVD	Tras el 1er. ciclo	Tras el 2º ciclo	Tras el 3er. ciclo	Tras el 5º ciclo
Ausente	10-15	10-15	>15	>15
1	<5	5-10	10-15	>15
2	5-10	5-10	>15	>15
3	5-10	5-10	5-10	10-15
4	5-10	5-10	5-10	>15
5	5-10	10-15	10-15	>15
Limpiador para cuarto de baño	5-10	5-10	5-10	>15
Limpiador para cuarto de baño + polímero 1	5-10	5-10	5-10	10-15

Tabla 3 Aspecto tras el secado

EVD	Tras el 1er. ciclo	Tras el 2º ciclo	Tras el 3er. ciclo	Tras el 5º ciclo
Ausente	Fuertes manchas de agua	Fuertes manchas de agua	Fuertes manchas de agua	Fuertes manchas de agua
1	no visible	no visible	manchas de agua en la mitad inferior	manchas en los 2/3 inferiores
2	no visible	visible	manchas de agua en la mitad inferior	manchas en los 2/3 inferiores
3	no visible	no visible	estriado muy débil	ligeras manchas de agua

- 39 -

EVD	Tras el 1er. ciclo	Tras el 2º ciclo	Tras el 3er. ciclo	Tras el 5º ciclo
4	ligeras manchas de agua	ligeras manchas de agua	ligero estriado	
5	no visible	no visible	estriado muy ligero	ligeras manchas de agua
Limpiador para cuarto de baño	estriado	no visible	ligeras manchas de agua y ligero estriado	manchas de agua y estriado
Limpiador para cuarto de baño + polímero 1	ligero estriado	no visible	no visible	ligeras manchas de agua y ligero estriado

Tabla 4 Ángulo de contacto después del secado

EVD	No recubierto	Tras el recubrimiento	Tras el 1er. ciclo	Tras el 2º ciclo	Tras el 3er. ciclo	Tras el 5º ciclo
1	20,9	10,5	11,8	14,6	23,9	29,8
2	24,0	11,3	14,8	21,4	31	30
3	19,9	9,4	9,7	13,4	19,8	26,0
4	17,3	14,8	23,4	21,8	22,2	
5	22,1	2,8	13,9	24,3	24,2	
Limpiador para cuarto de baño	26,2	1,7	1,9	19,3	26,3	28,5
Limpiador para cuarto de baño + polímero 1	28,1	1,8	1,7	18,4	20,7	27,7

Ejemplos de aplicación B: Desprendimiento de la suciedad

A partir de los polímeros se preparan respectivamente soluciones al 1 % en agua. De manera adicional son ensayados un limpiador para cuarto de baño, que puede ser adquirido en el comercio (biff ®), y este limpiador para cuarto de baño con un 1 % de adición de polímero. Los ensayos se llevan a cabo sobre baldosines de cristal de espejo con un tamaño de 15 x 15 cm. Se aplican respectivamente 0,3 g de las soluciones polímeras sobre un baldosín y se frota con un paño sobre la superficie con un movimiento circular uniforme durante 30 segundos. A continuación se dejan secar los baldosines. Todas las soluciones pueden ser aplicadas perfectamente. Las soluciones, que contienen el limpiador para cuarto de baño, dejan ligeras manchas, las soluciones polímeras acuosas son invisibles después del secado. Con fines comparativos sirve un baldosín no tratado.

Los baldosines se disponen verticalmente y son pulverizados con una solución al 2,2 % de oleato de sodio (aproximadamente 0,4 g) con dos golpes de pulverizador y, a continuación, son pulverizados con una solución 0,2 molar de CaCl_2 (aproximadamente 0,2 g) con un golpe de pulverizador. En este caso se forma jabón de cal visible sobre la superficie.

Los baldosines se inclinan a continuación ligeramente y son enjuagados con 150 ml de agua potable (dureza 10,4 °dH) (el chorro procedente de la botella de vidrio de agua debe ser guiado uniformemente sobre el borde superior del baldosín).

A continuación se secan los baldosines en posición horizontal y, por último, se evalúan a simple vista (tabla 5). En este caso corresponde 0 = superficie totalmente limpia, 1 = estrías, 2 = ligeros depósitos de suciedad sobre el borde, 3 = toda la superficie con ligeros depósitos de suciedad, 4 = depósitos de suciedad fuertemente visibles con preponderancia en el borde, 5 = totalmente cubierta con un fuerte depósito de suciedad.

Tabla 5 Evaluación del desprendimiento de la suciedad

Polímero	Evaluación
Ausente	5
1	0,5
3	2

- 41 -

Polímero	Evaluación
4	5
5	5
Limpiador para cuarto de baño	2
Limpiador para cuarto de baño + polímero 1	0,5

Ejemplo de aplicación C: Antiempañamiento

Se aportaron 0,3 g de una solución polímera al 1 % (polímero 1) sobre un baldosín especular (15 x 15 cm) y se frota sobre la superficie uniformemente con un movimiento circular con un paño durante 30 segundos. A continuación se dispone este baldosín, junto con un baldosín no tratado, en el armario para el secado (5°C).

Al cabo de 4 horas se retiran los baldosines del armario para el secado. En este caso únicamente se empaña el baldosín no tratado, mientras que el baldosín tratado permanece claro.

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición para el tratamiento de superficies duras, que contiene
- a) al menos un compuesto soluble en agua, a título de componente A, que puede ser obtenido por medio de la reacción de
 - 5 aa) polietileniminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina, poliéteraminas así como mezclas de los compuestos citados, a título de componente Aa,
 - ab) en caso dado reticulantes bifuncionales como mínimo, que presenten a título de grupo funcional una unidad de halógenohidrina, de glicidilo,
 - 10 de aziridina o de isocianato o un átomo de halógeno, a título de componente Ab, y
 - ac) ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados elegidos entre el grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico,
 - 15 el ácido itacónico, el ácido metilenmalónico y el ácido citracónico, las sales, los ésteres, las amidas o los nitrilos de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos clorocarboxílicos y/o compuestos de glicidilo tales como el ácido glicidílico, la glicidilamida o los ésteres de glicidilo;
 - 20 b) al menos un tensioactivo elegido entre el grupo constituido por los tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos, a título de componente B;
 - c) en caso dado, como mínimo, un disolvente orgánico soluble en agua, a título de componente C;
 - 25 d) en caso dado amoníaco y/o, como mínimo, una alcanolamina, a título de componente D;
 - e) en caso dado, como mínimo, un ácido inorgánico, un ácido carboxílico y/o un ácido sulfónico, a título de componente E;
 - f) en caso dado, como mínimo, un adyuvante, a título de componente F;
 - 30 g) en caso dado otros productos auxiliares y aditivos, a título de componente G; y
 - h) agua.

- 43 -

2.- Composición según la reivindicación 1, que contiene

- a) desde un 0,01 hasta un 40 % en peso, de manera preferente desde un 0,05 hasta un 20 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,1 hasta un 5 % en peso del componente A;
 - 5 b) desde un 0,01 hasta un 80 % en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 30 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,01 hasta un 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente desde un 0,01 hasta un 5 % en peso del componente B;
 - c) desde 0 hasta un 50 % en peso, de manera preferente desde un 0,1 hasta un 30
10 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,5 hasta un 15 % en peso, de manera muy especialmente preferente desde un 1 hasta un 10 % en peso del componente C;
 - d) desde 0 hasta un 5 % en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 3
15 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,02 hasta un 1 % en peso, de manera muy especialmente preferente desde un 0,05 hasta un 0,5 % en peso del componente D;
 - e) desde 0 hasta un 5 % en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 3
20 % en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,02 hasta un 1 % en peso, de manera muy especialmente preferente desde un 0,05 hasta un 0,5 % en peso del componente E;
 - f) desde 0 hasta un 10 % en peso, de manera preferente desde un 0,1 hasta un 5
% en peso, de manera especialmente preferente desde un 0,1 hasta un 3 % en peso del componente F;
 - g) desde 0 hasta un 5 % en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 3
25 % en peso del componente G; y
 - h) agua,
- de tal manera que la cantidad total de los componentes A hasta G y de agua de el 100 % en peso.

3.- Composición según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** el
30 componente Aa es una polietilenimina.

4.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el componente Ab es una epihalógenohidrina, de manera preferente la

- 44 -

epiclorhidrina, un α,ω -bis-(clorhidrina)polialquilenglicoléter, un α,ω -bis(epóxido) del polialquilenglicoléter y/o un bis-glicidiléter.

5.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el componente Ac es un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, elegido entre el grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido metilenmalónico y el ácido citracónico, de manera preferente el ácido acrílico, el ácido metacrílico o el ácido maleico

6.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el componente B se elige entre los sulfatos de alcoholes grasos, los alquilétersulfatos, los alcoxilatos de los alcoholes grasos y mezclas de los mismos.

7.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el componente C se elige entre la glicerina, el propilenglicol, el etilenglicol, el etanol, el isopropanol, el n-propanol, el etilenglicolmonobutiléter, el propilenglicolmonobutiléter y mezclas formadas por dos o por varios de los disolventes orgánicos solubles en agua citados.

8.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el componente D es amoníaco y/o monoetanolamina y/o el componente E es el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido láctico o el ácido amidosulfónico.

9.- Procedimiento para la obtención de compuestos solubles en agua, que comprende las etapas de:

- i) la reticulación de polialquilenpoliaminas, de poliamidoaminas injertadas con etilenimina, de poliéteraminas así como de mezclas de los compuestos citados a título de componente Aa,
con
reticulantes como mínimo bifuncionales, que presenten a título de grupo funcional una unidad de halógenohidrina, de glicidilo, de aziridina o de isocianato o un átomo de halógeno, a título de componente Ab;
- ii) la reacción del producto obtenido en la etapa i) con ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, sales, ésteres, amidas o nitrilos de los ácidos

- 45 -

carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos clorocarboxílicos y/o compuestos de glicidilo tales como el ácido glicidílico, la glicidilamida o los ésteres de glicidilo, a título de componente Ac.

10.- Compuestos solubles en agua que pueden ser preparados de conformidad con un procedimiento según la reivindicación 9.

11.- Procedimiento para el tratamiento de superficies duras, según el cual se ponen en contacto las superficies duras con una composición según una de las reivindicaciones 1 a 8.

12.- Empleo de compuestos solubles en agua,
que pueden ser obtenidos por medio de la reacción de

aa) polialquilenpoliaminas, poliamidoaminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina, poliéteraminas así como mezclas de los compuestos citados, a título de componente Aa,

ab) en caso dado reticulantes como mínimo bifuncionales, que presenten a título de grupo funcional una unidad de halógenohidrina, de glicidilo, de aziridina o de isocianato o un átomo de halógeno, a título de componente Ab, y

ac) ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados elegidos entre el grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido metilenmalónico y el ácido citracónico, las sales, los ésteres, las amidas o los nitrilos de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, los ácidos clorocarboxílicos y/o los compuestos de glicidilo tales como el ácido glicidílico, la glicidilamida o los ésteres de glicidilo o de compuestos solubles en agua según la reivindicación 10 para llevar a cabo el tratamiento de superficies duras para el secado rápido y exento de rayas, para facilitar el desprendimiento de la suciedad, para disminuir o para evitar la condensación de agua y/o la formación de huellas de agua secas sobre las superficies duras y/o en aplicaciones de limpiadores para llevar a cabo la dispersión de la suciedad y, de manera especial, de los jabones de cal.

13.- Empleo de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 8 para llevar a cabo el tratamiento de superficies duras para el secado rápido y exento de rayas, para facilitar el desprendimiento de la suciedad, para disminuir o para evitar

- 46 -

la condensación de agua y/o la formación de huellas de agua secas sobre las superficies duras y/o en aplicaciones de limpiadores para llevar a cabo la dispersión de la suciedad y, de manera especial, de los jabones de cal.