

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 305 496**

51 Int. Cl.:
C11D 3/37

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **03754510 .0**
- 96 Fecha de presentación: **11.09.2003**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1537198**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2005**

54 Título: **SISTEMAS DE POLÍMEROS Y COMPOSICIONES LIMPIADORAS QUE LOS COMPRENDEN.**

30 Prioridad:
12.09.2002 US 410093 P

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **01.11.2008**

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **05.03.2012**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **05.03.2012**

73 Titular/es:
**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY
ONE PROCTER & GAMBLE PLAZA
CINCINNATI, OHIO 45202, US**

72 Inventor/es:
**ORTIZ, Rafael;
SCHEIBEL, Jeffrey, John;
SADLOWSKI, Eugene, Steven y
METROT, Veronique, Sylvie**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 305 496 T5

DESCRIPCIÓN

Sistemas de polímeros y composiciones limpiadoras que los comprenden

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a sistemas de polímeros que comprenden polímeros de poliamina aniónicos y modificados, composiciones limpiadoras que comprenden sistemas de polímeros y métodos para limpiar superficies y tejidos utilizando dichas composiciones limpiadoras.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Se sabe que cuando se ponen en contacto íntimo polímeros aniónicos y polímeros catiónicos o de ion híbrido, en forma sólida o de solución, las cargas opuestas de dichos materiales reducen la estabilidad del producto. Por ejemplo, la combinación de polímeros aniónicos y polímeros catiónicos o de ion híbrido en composiciones limpiadoras líquidas da lugar de forma típica a separación de fases. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la combinación de dos moléculas de carga opuesta generalmente produce una reducción de hidrofiliidad y solvatación en agua que produce precipitación. Como resultado, los sistemas de polímeros en los que polímeros aniónicos y polímeros catiónicos o de ion híbrido están en contacto íntimo no se emplean generalmente en campos
15 tales como el campo de las composiciones limpiadoras.

De forma sorprendente, los solicitantes han descubierto que determinadas combinaciones de polímeros aniónicos y polímeros catiónicos o de ion híbrido son de hecho estables cuando se ponen en contacto íntimo. Asimismo, los solicitantes han descubierto que cuando dichos sistemas de polímeros se emplean en composiciones limpiadoras, dichas composiciones limpiadoras presentan propiedades blanqueadoras e inhibidoras de redeposición de suciedad inesperadamente mejoradas.
20

Son conocidas las composiciones detergentes que comprenden agentes para liberar la suciedad de tipo policarboxilato y poliamina poliméricos, tal como se describe en US-6.066.612. Sin embargo, estas composiciones no describen los sistemas de polímeros de la presente invención.

SUMARIO DE LA INVENCION

25 La presente invención se refiere a sistemas de polímeros que comprenden un polímero aniónico y un polímero de poliamina modificada. La presente invención se refiere además a composiciones limpiadoras que comprenden dichos sistemas de polímeros y métodos de uso de dichas composiciones limpiadoras para limpiar un sitio tal como un tejido o superficie dura.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 La presente invención se refiere a sistemas de polímeros que comprenden polímeros de poliamina aniónicos y modificados, composiciones limpiadoras que comprenden sistemas de polímeros y métodos para limpiar superficies y tejidos utilizando dichas composiciones limpiadoras.

Definiciones y métodos de ensayo

35 En la presente memoria, la expresión "peso molecular promedio en peso" es el peso molecular promedio en peso determinado mediante cromatografía de filtración en gel según el protocolo descubierto en Colloids and Surfaces A. Physico Chemical & Engineering Aspects, vol. 162, 2000, pág. 107-121.

En la presente memoria, los artículos "un" y "una" cuando se utilizan en la presente memoria, por ejemplo, "un polímero aniónico" o "una poliamina modificada" se entiende que significan uno o más del material que se reivindica o describe.

40 Todos los porcentajes y relaciones se calculan en peso, salvo que se indique lo contrario. Todos los porcentajes y relaciones se calculan con respecto a la composición total, salvo que se indique lo contrario.

Salvo que se indique lo contrario, todos los niveles de componentes o composiciones son en referencia al nivel activo de dicho componente o composición, y es excluyente de impurezas, por ejemplo, disolventes o subproductos residuales, que puedan estar presentes en las fuentes comerciales.

45 Todos los documentos citados se incorporan, en sus partes relevantes, como referencia en la presente memoria; la mención de cualquier documento no debe ser considerada como una aceptación de que forma parte del estado de la técnica con respecto a la presente invención.

Sistemas de polímeros

Los sistemas de polímeros de los solicitantes comprenden un polímero aniónico y un polímero de poliamina modificada según la reivindicación 1. En los sistemas de polímeros de los solicitantes, la relación entre polímero aniónico y polímero de poliamina modificada puede ser de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 20:1. En otro aspecto de la invención de los solicitantes, la relación entre polímero aniónico y polímero de poliamina modificada puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. En otro aspecto aún de la invención de los solicitantes, la relación entre polímero aniónico y polímero de poliamina modificada puede ser de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3. En otro aspecto aún de la invención de los solicitantes, la relación entre polímero aniónico y polímero de poliamina modificada puede ser aproximadamente 1:1.

Polímeros aniónicos

Los polímeros aniónicos adecuados incluyen polímeros aleatorios, polímeros de bloques y mezclas de los mismos. Dichos polímeros comprenden de forma típica un primer resto y un segundo en una relación de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:5. Los primeros restos adecuados incluyen restos derivados de monómeros C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados que comprenden al menos un grupo ácido carboxílico, sales de dichos monómeros y mezclas de los mismos. Ejemplos no limitativos de monómeros adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 y ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido acético de vinilo, ácido propiónico de vinilo, ácido crotónico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido metilenmalónico, sus sales y mezclas de los mismos. En un aspecto de la invención del solicitante, los primeros restos adecuados comprenden monómeros que se seleccionan en su totalidad del grupo que consiste en: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y mezclas de los mismos.

Los segundos restos adecuados incluyen:

1.) Restos derivados de monómeros insaturados modificados que tienen la fórmula $R - Y - L$ y

$R - Z$ en donde:

a.) R se selecciona del grupo que consiste en $C(X)H=C(R^1)-$ en donde

(i) R^1 es H o alquilo C_1-C_4 , y

(ii) X es H, CO_2H o CO_2R_2 en donde R_2 es hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, bases amonio y amina, alquilo C_1-C_{20} saturado, arilo C_6-C_{12} y alquilarilo C_7-C_{20} ;

b.) Y se selecciona del grupo que consiste en $-CH_2-$, $-CO_2-$, $-OCO-$, y $-CON(R^a)-$, $-CH_2OCO-$; en donde R^a es H o alquilo C_1-C_4 ;

c.) L se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, bases amonio y amina, alquilo C_1-C_{20} saturado, arilo C_6-C_{12} y alquilarilo C_7-C_{20} ; y

d.) Z se selecciona del grupo que consiste en arilo C_6-C_{12} y arilalquilo C_7-C_{12} .

En otro aspecto de la invención de los solicitantes:

a.) R se selecciona del grupo que consiste en $C(X)H=C(R^1)-$ en donde

(i) R^1 es H y

(ii) X es H o CO_2H ;

b.) Y es $-CO_2-$;

c.) L se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metales alcalinos, arilo C_6-C_{12} y alquilarilo C_7-C_{20} ; y

d.) Z se selecciona del grupo que consiste en arilo C_6-C_{12} y arilalquilo C_7-C_{12} .

En otro aspecto aún de la invención de los solicitantes, las variables R , R^1 , Y , L y Z son como se ha descrito inmediatamente arriba y la variable X es H.

Los polímeros aniónicos adecuados que comprenden dichos restos primeros y segundos tienen, de forma típica, pesos moleculares promedio en peso de aproximadamente 1000 Da a aproximadamente 100.000 Da. Ejemplos de dichos polímeros incluyen, Alcosperse[®] 725 y Alcosperse[®] 747 comercializados por Alco Chemical de Chattanooga, Tennessee, EE. UU. y Acusol[®] 480N de Rohm & Haas Co. de Spring House, Pennsylvania, EE. UU.

Otra clase de segundos restos adecuados incluye restos derivados de monómeros etilénicamente insaturados que contienen de 1 a 100 unidades repetitivas seleccionadas del grupo que consiste en alcóxidos de C₁-C₄ carbonos y mezclas de los mismos. Un ejemplo de dicho monómero insaturado está representado por la fórmula J-G-D en donde:

- 5 1.) J se selecciona del grupo que consiste en C(X)H=C(R₁)- en donde
- a.) R₁ es H o alquilo C₁-C₄;
- b.) X es H, CO₂H o CO₂R₂ en donde R₂ es hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, bases amonio y amina, alquilo C₂-C₂₀ saturado, arilo C₆-C₁₂, alquilarilo C₇-C₂₀;
- 2.) G se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄, -O-, -CH₂O-, -CO₂-.
- 10 3.) D se selecciona del grupo que consiste en
- a.) -CH₂CH(OH)CH₂O(R³O)_dR₄;
- b.) -CH₂CH[O(R³O)_dR⁴]CH₂OH;
- c.) -CH₂CH(OH)CH₂NR⁵(R³O)_dR⁴;
- d.) -CH₂CH[NR⁵(R³O)_dR⁴]CH₂OH, y mezclas de los mismos; en donde
- 15 R³ se selecciona del grupo que consiste en etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,4-butileno y mezclas de los mismos;
- R⁴ es una unidad de protección terminal seleccionada del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₂ y alquilarilo C₇-C₂₀;
- R⁵ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₂ y alquilarilo C₇-C₂₀; y
- 20 el subíndice d es un número entero de 1 a 100.

En otro aspecto de la invención de los solicitantes:

- 1.) J se selecciona del grupo que consiste en C(X)H=C(R₁)- en donde
- a.) R₁ es H o alquilo C₁-C₄;
- b.) X es H o CO₂H;
- 25 2.) G se selecciona del grupo que consiste en -O-, -CH₂O-, -CO₂-.
- 3.) D se selecciona del grupo que consiste en
- a.) -CH₂CH(OH)CH₂O(R³O)_dR₄;
- b.) CH₂CH[O(R³O)_dR⁴]CH₂OH, y mezclas de los mismos; en donde
- R³ es etileno;
- 30 R⁴ es una unidad de protección terminal seleccionada del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₄; y
- d es un número entero de 1 a 100.

En otro aspecto aún de la invención de los solicitantes, las variables J, D, R³ y d son según se ha descrito inmediatamente arriba y las variables R₁ y X son H, G es -CO₂- y R⁴ es alquilo C₁-C₄.

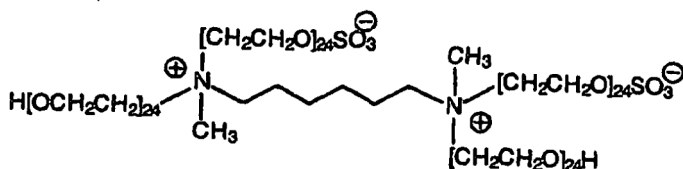
- 35 Los polímeros aniónicos adecuados que comprenden dichos restos primeros y segundos, de firma típica, tienen pesos moleculares promedio en peso de aproximadamente 2000 Da a aproximadamente 100.000 Da. Ejemplos de dichos polímeros incluyen la serie de polímeros IMS suministrada por Nippon Shokubai Co., Ltd de Osaka, Japón.

- Otros polímeros aniónicos adecuados incluyen copolímeros de injerto que comprenden los primeros restos descritos anteriormente en la presente memoria y tienen, de forma típica, pesos moleculares promedios en peso de aproximadamente 1000 Da a aproximadamente 50.000 Da. En dichos polímeros, los primeros restos mencionados están, de forma típica, injertados en un polialquilenóxido de C₁-C₄ carbonos. Ejemplos de dichos polímeros incluyen la serie PLS de Nippon Shokubai Co., Ltd de Osaka, Japón.
- 40

Otros polímeros aniónicos adecuados incluyen Sokalan® ES 8305, Sokalan® HP 25 y Densotan® A, todos suministrados por BASF Corporation de New Jersey, EE. UU.

Poliaminas modificadas

El sistema de polímeros del solicitante requiere un polímero de poliamina modificada



La poliamina modificada adecuada, según se describe en la presente memoria, puede producirse según los procesos y método descritos en los ejemplos del solicitante.

Composiciones limpiadoras

Las composiciones limpiadoras de los solicitantes incluyen, aunque no de forma limitativa, líquidos, sólidos, incluyendo polvos y gránulos, pastas y geles. Dichas composiciones limpiadoras comprenden de forma típica de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 50% del sistema polimérico de los solicitantes. En otro aspecto de la invención de los solicitantes, dichas composiciones limpiadoras comprenden de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 25% del sistema polimérico de los solicitantes. En otro aspecto aún de la invención de los solicitantes, dichas composiciones limpiadoras comprenden de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% del sistema polimérico de los solicitantes. En otro aspecto aún de la invención de los solicitantes, dichas composiciones limpiadoras comprenden de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% del sistema polimérico de los solicitantes.

La composición limpiadora de la presente invención puede ser empleada de forma ventajosa en aplicaciones de lavado de ropa, limpieza de superficies duras, aplicaciones de lavavajillas así como aplicaciones cosméticas tales como dentaduras postizas, dientes, cabello y piel.

Las realizaciones pueden comprender una pastilla, comprimido, cápsula de gelatina u otra dosis unitaria sencilla tal como polvos o líquidos premedidos. Se puede incluir un material de carga o vehículo para aumentar el volumen de dichas realizaciones. Los materiales de carga o vehículo adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, diferentes sales de sulfato, carbonato y silicato así como talco, arcilla y similares. Los materiales de carga o los vehículos para composiciones líquidas pueden ser agua o alcoholes primarios y secundarios de bajo peso molecular, incluidos polioles y dioles. Ejemplos de dichos alcoholes incluyen, aunque no de forma limitativa, metanol, etanol, propanol e isopropanol. También pueden utilizarse alcoholes monohídricos. Las composiciones pueden contener de aproximadamente 5% a aproximadamente 90% de estos materiales. Pueden utilizarse cargas ácidas para reducir el pH.

Las composiciones limpiadoras en la presente invención se pueden formular de manera que, durante su uso en operaciones de limpieza acuosas, el agua de lavado tenga un pH de entre aproximadamente 6,5 y aproximadamente 11, o en otro aspecto de la invención de los solicitantes, un pH entre aproximadamente 7,5 y aproximadamente 10,5. Las formulaciones de productos líquidos para el lavado de vajillas tienen de forma típica un pH entre aproximadamente 6,8 y aproximadamente 9,0. Los productos de lavado de ropa tienen de forma típica un pH 9-11. Las técnicas para el control del pH en los niveles de uso recomendados incluyen el uso de tampones, álcalis, ácidos, etc. y son bien conocidas por los expertos en la técnica.

Materiales adyuvantes

Aunque no es esencial para los objetivos de la presente invención, los adyuvantes de la lista no limitativa ilustrada a continuación resultan adecuados para usar en las composiciones limpiadoras de la presente invención y se pueden incorporar de forma deseable en realizaciones preferidas de la invención, por ejemplo, para facilitar o potenciar la capacidad limpiadora, para tratar el sustrato que se va a limpiar o para modificar la estética de la composición limpiadora como en el caso de los perfumes, colorantes, tintes o similares. La naturaleza precisa de estos componentes adicionales y de las cantidades en las que se incorporan dependerá de la forma física de la composición y de la naturaleza de la operación de limpieza para la cual se va a usar. Los materiales adyuvantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, agentes

quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, enzimas y estabilizadores de enzimas, complejos de metales catalíticos, agentes dispersantes de polímeros, agentes antirredeposición/para eliminar suciedad de arcilla, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, perfumes, agentes elastificantes de estructuras, suavizantes de tejidos, vehículos, hidrótrofos, catalizadores orgánicos, mejoradores del proceso y/o pigmentos. Además de la descripción siguiente, ejemplos adecuados de otros adyuvantes de este tipo y niveles de uso se encuentran en las patentes US-5.576.282, US-6.306.812 B1 y US-6.326.348 B1, incorporadas como referencia.

Tensioactivos: las composiciones limpiadoras según la presente invención pueden comprender un tensioactivo o sistema de tensioactivos que comprende tensioactivos seleccionados de tensioactivos no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos y/o tensioactivos anfóteros y/o de ion híbrido y/o no iónicos semipolares o mezclas de los mismos. Ejemplos no limitativos de tensioactivos aniónicos incluyen alquilsulfatos ramificados de cadena media, alquilbenceno sulfonatos lineales modificados, alquilbenceno sulfonatos, alquilsulfatos de cadena lineal y ramificada, alquilalcoxi sulfatos de cadena lineal y ramificada y carboxilatos grasos. Ejemplos no limitativos de tensioactivos no iónicos incluyen alquiletoxilatos, etoxilados de alquilfenol y alquiglicósidos. Otros tensioactivos adecuados incluyen óxidos de amina, tensioactivos de tipo amonio cuaternario y amidoaminas.

Las realizaciones de detergentes líquidos para lavado de ropa de los solicitantes pueden emplear sistemas de tensioactivos que tienen un índice hidrófilo (HI) de al menos 6,5. Para un componente de tensioactivo individual, HI se define del siguiente modo: $HI = 0,2 * (PM \text{ hidrófilo}) / (PM \text{ hidrófilo} + PM \text{ hidrófobo})$. Donde: PM es el peso molecular de la fracción hidrófila o de la fracción hidrófoba del tensioactivo. En los tensioactivos iónicos, la hidrófila es la fracción hidrófila de la molécula del tensioactivo sin el contraión. El índice hidrófilo de una composición de tensioactivos es la media ponderada de los índices hidrófilos de los componentes tensioactivos individuales.

Un tensioactivo o sistema de tensioactivos está presente de forma típica a un nivel de aproximadamente 0,1%, preferiblemente aproximadamente 1%, más preferiblemente aproximadamente 5%, en peso de las composiciones limpiadoras, a aproximadamente 99,9%, preferiblemente aproximadamente 80%, más preferiblemente aproximadamente 35% y con máxima preferencia 30% aproximadamente, en peso de las composiciones limpiadoras.

Aditivos reforzantes de la detergencia: las composiciones limpiadoras de la presente invención comprenden preferiblemente uno o más aditivos reforzantes de la detergencia o sistemas de aditivos reforzantes de la detergencia. Cuando están presentes, las composiciones comprenderán de forma típica al menos aproximadamente 1% de aditivo reforzante de la detergencia, preferiblemente de aproximadamente 5%, más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, preferiblemente a aproximadamente 50%, más preferiblemente a aproximadamente 30% en peso, de aditivo reforzante de la detergencia.

Los aditivos reforzantes de la detergencia incluyen, aunque no de forma limitativa, el metal alcalino, sales de amonio y de alcanolamónio de polifosfatos, silicatos de metal alcalino, carbonatos de metales alcalinotérreos y de metales alcalinos, aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato, compuestos de tipo policarboxilato, hidroxipolicarboxilatos de éter, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinilmetiléter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2, 4, 6-trisulfónico, y ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido de poli(ácido acético) como, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos como, por ejemplo, ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico, y sales solubles de los mismos.

Agentes quelantes: las composiciones limpiadoras en la presente invención pueden también contener de forma opcional uno o más agentes quelantes de tipo cobre, hierro y/o manganeso.

Si se utilizan, estos agentes quelantes comprenderán generalmente de aproximadamente 0,1% en peso de las composiciones limpiadoras de la presente invención a aproximadamente 15%, más preferiblemente 3,0%, en peso de las composiciones limpiadoras de la presente invención.

Agentes inhibidores de la transferencia de colorantes: las composiciones limpiadoras de la presente invención pueden también incluir uno o más agentes inhibidores de la transferencia de colorantes. Los agentes inhibidores de la transferencia de colorantes poliméricos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, poliviniloxazolidonas y polivinilimidazoles o mezclas de los mismos.

Cuando están presentes en las composiciones limpiadoras de la presente invención, los agentes inhibidores de la transferencia de colorantes están presentes a niveles de aproximadamente 0,0001%, más preferiblemente aproximadamente 0,01%, con máxima preferencia aproximadamente 0,05%, en peso de las composiciones

limpiadoras a aproximadamente 10%, más preferiblemente aproximadamente 2%, con máxima preferencia aproximadamente 1%, en peso de las composiciones limpiadoras.

Enzimas: las composiciones limpiadoras pueden comprender una o más enzimas detergentes que proporcionan ventajas de capacidad limpiadora y/o cuidado de tejidos. Los ejemplos de enzimas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, hemicelulasas, peroxidases, proteasas como, por ejemplo, la "Proteasa B" que se describe en EP-0 251 446, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, estearasas, cutinasas, pectinasas, keratanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tannasas, pentosanasas, malanasas, β -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, laccasa, y amilasas como, por ejemplo, Natalase, descrita en WO 95/26397 y WO 96/23873. Natalase y Proteasa B son especialmente útiles en composiciones limpiadoras líquidas. Una combinación preferida es una composición limpiadora que tiene una combinación de enzimas aplicables convencionales como proteasa, lipasa, cutinasa y/o celulasa junto con amilasa.

Estabilizantes de enzimas: las enzimas utilizadas en los detergentes pueden estabilizarse mediante diferentes técnicas. Las enzimas utilizadas en la presente invención pueden estabilizarse mediante la presencia de fuentes solubles en agua de iones de calcio y/o magnesio en las composiciones terminadas que proporcionan dichos iones a las enzimas.

Complejos de metales catalíticos: las composiciones limpiadoras de los solicitantes pueden incluir complejos de metales catalíticos. Un tipo de catalizador del blanqueador que contiene metal es un sistema catalizador que comprende un catión de metal de transición con actividad catalítica del blanqueador definida, tales como catión de cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno o manganeso, un catión de metal auxiliar que tiene poca o ninguna actividad catalítica del blanqueador, tales como catión de cinc o aluminio, y un secuestrante que tiene constantes de estabilidad definidas para los cationes de metal auxiliares y catalíticos, especialmente ácido etilendiamino tetraacético, ácido etilendiaminotetra (metilén fosfónico) y sales solubles en agua de los mismos. Estos catalizadores se describen en US-4.430.243, concedida a Bragg el 2 de febrero de 1982.

Si se desea, las composiciones de la presente invención pueden catalizarse mediante un compuesto de manganeso. Dichos compuestos y niveles de uso son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores de tipo manganeso descritos en US-5.576.282 Miracle y col. Los ejemplos preferidos de estos catalizadores incluyen $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-trimetil-}1,4,7\text{-triazaciclono}9\text{ano})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimetil-}1,4,7\text{-triazaciclono}9\text{ano})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-triazaciclono}9\text{ano})_4(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimetil-}1,4,7\text{-triazaciclono}9\text{ano})_2(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Mn}^{\text{IV}}(1,4,7\text{-trimetil-}1,4,7\text{-triazaciclono}9\text{ano})-(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$, y mezclas de los mismos.

Los catalizadores del blanqueador de tipo cobalto útiles en la presente invención son conocidos y se describen, por ejemplo, en las patentes US-5.597.936, concedida a Perkins y col. el 28 de enero de 1997, y US-5.595.967, concedida a Miracle y col. el 21 de enero de 1997. Los catalizadores de tipo cobalto más preferidos útiles en la presente invención son las sales acetato de pentaamina de cobalto que tienen la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{ T}_y$, en donde "OAc" representa un resto acetato y "T" es un anión, y especialmente cloruro de acetato de pentaamina de cobalto, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$; así como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$; y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (en la presente memoria "PAC"). Estos catalizadores de tipo cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como los descritos, por ejemplo, en las patentes US-5.597.936 y US-5.595.967.

Las composiciones de la presente invención pueden también incluir de forma adecuada un complejo de metales de transición de un ligando rígido macropolicíclico - abreviado como "MRL". Como cuestión práctica, y no a modo de limitación, las composiciones y procesos de limpieza de la presente invención pueden ajustarse para obtener del orden de, al menos una parte por cien millones de la especie de MRL activo en el medio acuoso de lavado, lo que proporcionará preferiblemente de aproximadamente 0,005 ppm a aproximadamente 25 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 10 ppm y con máxima preferencia de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 5 ppm, del MRL en la solución de lavado.

Los metales adecuados en los MRL incluyen Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) y Ru(IV). Los metales de transición preferidos en los catalizadores del blanqueador de metal de transición de la presente invención incluyen manganeso, hierro y cromo.

Los MRL adecuados en la presente invención comprenden:

- (a) al menos un anillo principal macrocíclico que comprende cuatro o más heteroátomos; y
- (b) una superestructura no metálica unida mediante enlace covalente capaz de aumentar la rigidez del macrociclo, preferiblemente seleccionada de
 - (i) una superestructura unida con puente, tal como un resto de unión;

- (ii) una superestructura unida por puente cruzado, tal como un resto de unión por puente cruzado; y
- (iii) combinaciones de las mismas.

Los MRL preferidos en la presente invención son un tipo especial de ligando ultra-rígido unido con puente cruzado. Un “puente cruzado” se ilustra de forma no limitativa en la Figura 1 de la presente memoria. La Figura 1 ilustra un derivado de cyclam sustituido (todos los átomos de nitrógeno son terciarios) unido por puente cruzado. El puente cruzado es un resto $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ que une N^1 y N^8 .

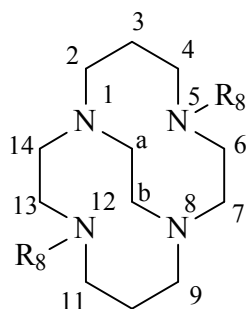


Fig. 1

Cuando cada R_8 es etilo, este ligando se denomina 5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano.

Los catalizadores del blanqueador de tipo metal de transición de MRL que son adecuados para usar en las composiciones limpiadoras de los solicitantes se ilustran de forma no limitativa mediante cualquiera de los siguientes:

Dicloro-5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II)

Diaquo-5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II)

Hexafluorofosfato

Aquo-hidroxi-5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(III)

Hexafluorofosfato

Diaquo-5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II)

Tetrafluoroborato

Dicloro-5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(III)

Hexafluorofosfato

Dicloro-5,12-di-n-butyl-1,5,8,12-tetraaza bicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II)

Dicloro-5,12-dibencil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II)

Dicloro-5-n-butyl-12-metil-1,5,8,12-tetraaza- bicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II)

Dicloro-5-n-octil-12-metil-1,5,8,12-tetraaza- bicyclo[6.6.2]hexadecano manganeso(II)

Dicloro-5-n-butyl-12-metil-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II).

Los MRL de metal de transición adecuados se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos, como muestra, por ejemplo, el documento WO 00/332601 y US-6.225.464.

Catalizador orgánico

Las composiciones limpiadoras de los solicitantes pueden contener una cantidad catalíticamente eficaz de catalizador orgánico. Como cuestión práctica, y no a modo de limitación, las composiciones y procesos de limpieza de la presente invención se pueden ajustar para obtener del orden de al menos 0,001 ppm de catalizador

orgánico en el medio de lavado, lo que proporcionará preferiblemente de aproximadamente 0,001 ppm a aproximadamente 500 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,005 ppm a aproximadamente 150 ppm y con máxima preferencia de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 50 ppm, de catalizador orgánico en la solución de lavado. Para obtener estos niveles en la solución de lavado, las composiciones típicas de la presente invención comprenderán de aproximadamente 0,0002% a aproximadamente 5%, más preferiblemente de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 1,5%, de catalizador orgánico en peso de las composiciones limpiadoras.

Además de los catalizadores orgánicos, las composiciones limpiadoras pueden comprender una fuente de peroxígeno activado. Las relaciones adecuadas entre moles de catalizador orgánico y moles de fuente de peroxígeno activado incluyen, aunque no de forma limitativa, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000. Las fuentes de peróxido activadas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, perácidos formados previamente, una fuente de peróxido de hidrógeno junto con un activador del blanqueador o una mezcla de las mismas. Los perácidos formados previamente adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, compuestos seleccionados del grupo que consiste en ácidos y sales percarbónicos, ácidos y sales perácidos, ácidos y sales peroximonosulfúricos y mezclas de los mismos. Las fuentes de peróxido de hidrógeno adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos de perborato, compuestos de percarbonato, compuestos de perfosfato y mezclas de los mismos.

Los activadores del blanqueador adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, tetracetililen-diamina (TAED), benzoil caprolactama (BzCL), 4-nitrobenzoil caprolactama, 3-clorobenzoil caprolactama, benzoiloxibencenosulfonato (BOBS), nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), fenilbenzoato (PhBz), decanoiloxibencenosulfonato (C₁₀-OBS), benzoil valerolactama (BZVL), octanoiloxibencenosulfonato (C₈-OBS), ésteres perhidrolizables, imidas perhidrolizables y mezclas de los mismos.

Si están presentes, las fuentes de peróxido de hidrógeno estarán de forma típica a niveles de aproximadamente 1%, preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 30%, preferiblemente a aproximadamente 20%, en peso de la composición. De estar presentes, los perácidos o activadores del blanqueador comprenderán de forma típica de aproximadamente 0,1%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 60%, más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 40%, en peso de la composición de blanqueo.

Además de la descripción anterior, tipos y niveles adecuados de fuentes de peroxígeno activado se encuentran en las patentes US-5.576.282, US-6.306.812 B1 y US-6.326.348 B1, incorporadas como referencia.

Procesos para elaborar y utilizar composiciones limpiadoras de los solicitantes

Las composiciones limpiadoras de la presente invención se pueden formular de cualquier forma adecuada y preparar mediante cualquier proceso seleccionado por el formulador, ejemplos no limitativos de los cuales se describen en las patentes US-5.879.584, concedida a Bianchetti y col. el 9 de marzo de 1999; US-5.691.297, concedida a Nassano y col. el 11 de noviembre de 1997; US-5.574.005, concedida a Welch y col. el 12 de noviembre de 1996; US-5.569.645, concedida a Dinniwel y col. el 29 de octubre de 1996; US-5.565.422, concedida a Del Greco y col. el 15 de octubre de 1996; US-5.516.448, concedida a Capeci y col. el 14 de mayo de 1996; US-5.489.392, concedida a Capeci y col. el 6 de febrero de 1996; US-5.486.303, concedida a Capeci y col. el 23 de enero de 1996, todas ellas incorporadas como referencia en la presente memoria.

Método de uso

La presente invención incluye un método para limpiar un sitio, *entre otros*, una superficie o tejido. Dicho método incluye las etapas de poner en contacto una realización de composición limpiadora de los solicitantes, en forma pura o diluida en una solución de lavado, con al menos una parte de una superficie o tejido y, a continuación, aclarar dicha superficie o tejido. Preferiblemente, la superficie o tejido se somete a una etapa de lavado antes de la etapa de aclarado mencionada anteriormente. Para los fines de la presente invención, el lavado incluye, aunque no de forma limitativa, fregado y agitación mecánica. Como apreciará el experto en la técnica, las composiciones limpiadoras de la presente invención resultan adecuadas de forma ideal para usar en aplicaciones de lavado de ropa. Por tanto, la presente invención incluye un método para lavar un tejido. El método comprende las etapas de poner en contacto un tejido que se va a lavar con una dicha solución limpiadora para lavado de ropa que comprende al menos una realización de composición limpiadora de los solicitantes, aditivo de limpieza o mezcla de los mismos. El tejido puede comprender la mayoría de cualquiera de los tejidos capaces de ser lavados. La solución tiene de forma típica un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 10. Las composiciones se emplean de forma típica a concentraciones de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 10.000 ppm, en solución. Las temperaturas del agua están de forma típica en el intervalo de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 60 °C. La relación entre agua y tejido es de forma típica de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1.

Ejemplos

Ejemplo 1-Poliamina comparativa

Preparación de polietilenimina modificada etoxilada que tiene un peso molecular promedio de la cadena principal de 600 Da y un grado de etoxilación promedio de 20

5 La etoxilación se lleva a cabo en un autoclave de acero inoxidable de 7,5 l (2 galones) con agitación equipado para medir y controlar la temperatura, medir la presión, purgar el vacío y gas inerte, tomar muestras e introducir óxido de etileno líquido. Se adapta un cilindro limpio de 9,07 kg (~20 lb) de óxido de etileno (ARC) para transferir al autoclave óxido de etileno líquido mediante una bomba colocando el cilindro en una escala para poder controlar el cambio de peso del cilindro.

10 Se añade al autoclave una parte de 250 g de polietilenimina (PEI) (Nippon Shokubai, que tiene un peso molecular promedio listado de 600 igual a aproximadamente 0,417 moles de polímero y 6,25 moles de funciones nitrógeno). A continuación se precinta el autoclave y se purga el aire (aplicando vacío a menos de 94,8 kPa [28 pulgadas Hg], presurizando con nitrógeno a 1,72 MPa [250 psia] y sangrando a presión atmosférica). El contenido del autoclave se calienta a 130 °C al tiempo que se aplica vacío. Al cabo de aproximadamente una hora, se carga el autoclave con nitrógeno a aproximadamente 1,72 MPa (250 psia) mientras se enfría el autoclave a aproximadamente 105 °C.

15 A continuación, se añade óxido de etileno al autoclave gradualmente a lo largo del tiempo mientras se controla cuidadosamente la presión y temperatura del autoclave y el caudal de óxido de etileno. Se apaga la bomba de óxido de etileno y se enfría para limitar cualquier posible aumento de temperatura debido a una reacción exotérmica. La temperatura se mantiene de 100 °C a 110 °C, pero se deja aumentar la presión total gradualmente durante la reacción. Después de haber añadido al autoclave un total de 275 gramos de óxido de etileno (prácticamente equivalente a un mol de óxido de etileno por función de nitrógeno de la PEI), se aumenta la temperatura hasta 110 °C y se mantiene agitar el autoclave durante una hora más. En este punto, se aplica vacío para eliminar cualquier residuo de óxido de etileno que no haya reaccionado.

20

A continuación, se aplica continuamente vacío mientras se enfría el autoclave a aproximadamente 50 °C mientras se introducen 135 g de un metóxido de sodio al 25% en solución de metanol (0,625 moles, para obtener una carga de catalizador al 10% con respecto a las funciones de nitrógeno de la PEI). La solución de metóxido se aspira en el autoclave al vacío y a continuación se aumenta el valor de referencia de control de la temperatura del autoclave hasta 130 °C. Se utiliza un dispositivo para controlar el consumo energético debido al agitador. Se controla la potencia del agitador junto con la temperatura y la presión. Los valores de potencia y temperatura del agitador aumentan gradualmente a medida que el metanol es eliminado del autoclave y la viscosidad de la mezcla aumenta y se estabiliza al cabo de aproximadamente 1 hora, lo que indica que la mayor parte del metanol ha sido eliminada. La mezcla se calienta y se agita bajo vacío durante otros 30 minutos.

25

Se elimina el vacío y el autoclave se enfría a 105 °C mientras se carga con nitrógeno a 1,72 MPa (250 psia) y se sangra posteriormente a presión ambiental. Se carga el autoclave a 1,38 MPa (200 psia) con nitrógeno. Se vuelve a añadir óxido de etileno al autoclave gradualmente, como anteriormente, al tiempo que se controla cuidadosamente la presión y temperatura del autoclave, y el caudal de óxido de etileno, mientras se mantiene la temperatura entre 100 °C y 110 °C y se limita cualquier aumento de temperatura que pueda producirse debido a una reacción exotérmica. Después de añadir aproximadamente 5225 g de óxido de etileno (dando lugar a un total de 20 moles de óxido de etileno por mol de función nitrógeno de la PEI) durante varias horas, se aumenta la temperatura a 110 °C y se agita la mezcla durante una hora más.

35

40

A continuación la mezcla de reacción se recoge en recipientes purgados con nitrógeno y eventualmente se transfiere a un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 22 l equipado con calentamiento y agitación. El fuerte catalizador alcalino se neutraliza añadiendo 60 g de ácido metanosulfónico (0,625 moles). La mezcla de reacción se desodoriza a continuación pasando aproximadamente 2,8 m³ (100 pies cúbicos) de gas inerte (argón o nitrógeno) mediante una frita de dispersión de gas y a través de la mezcla de reacción, agitando y calentando la mezcla hasta 130 °C.

45

El producto de reacción final se enfría ligeramente y se recoge en recipientes de vidrio purgados con nitrógeno.

En otras preparaciones la neutralización y la desodorización se realizan en el reactor antes de descargar el producto.

50 Ejemplo 2-Poliamina comparativa

Preparación de 4,9-dioxa-1,12-dodecanodiamina cuaternizada y etoxilada, cuaternizada en aproximadamente 90%, sulfatada a aproximadamente 90% y etoxilada a un grado de etoxilación promedio de 20 unidades etoxi por unidad NH

1. Etoxilación de 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamina con un promedio de 20 etoxilaciones por unidad de NH en la cadena principal: la etoxilación se lleva a cabo en un autoclave de acero inoxidable con agitación de 7,5 l (2 galones) equipado para medición y control de la temperatura, medición de la presión, purga de vacío y de gas inerte, muestreo, y para la introducción de óxido de etileno líquido. Se instala un cilindro limpio de 9,07 kg (20 lb) de óxido de etileno para transferir al autoclave óxido de etileno líquido mediante una bomba colocando el cilindro en una escala de manera que se pueda controlar el cambio de peso del cilindro. Se añade al autoclave una parte de 200 g de 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamina ("DODD", p.m. 204,32, 97%, 0,95 moles, 1,9 moles N, 3,8 moles de NH etoxilables). A continuación se precinta el autoclave y se purga el aire (aplicando vacío a menos de 94,8 kPa [28 pulgadas Hg], presurizando con nitrógeno a 1,72 MPa [250 psia] y sangrando a presión atmosférica). El contenido del autoclave se calienta a 80 °C al tiempo que se aplica vacío. Al cabo de una hora, se carga el autoclave con nitrógeno a aproximadamente 1,72 MPa (250 psia) mientras se enfría el autoclave a aproximadamente 105 °C. A continuación, se añade óxido de etileno al autoclave gradualmente a lo largo del tiempo mientras se controla cuidadosamente la presión y temperatura del autoclave y el caudal de óxido de etileno. Se apaga la bomba de óxido de etileno y se enfría para limitar cualquier posible aumento de temperatura debido a una reacción exotérmica. La temperatura se mantiene de 100 °C a 110 °C, pero se deja aumentar la presión total gradualmente durante la reacción. Cuando se han añadido al autoclave un total de 167 gramos de óxido de etileno (3,8 moles), se aumenta la temperatura a 110 °C y se agita el autoclave durante 2 horas más. En este punto, se aplica vacío para eliminar cualquier residuo de óxido de etileno que no haya reaccionado.

Se aplica vacío de forma continua mientras se enfría simultáneamente el autoclave a aproximadamente 50 °C y se introducen 41 g de una solución de metóxido de sodio en metanol al 25% (0,19 moles para conseguir una carga de 10% de catalizador basada en las funciones nitrógeno de la DODD). Se elimina el metanol de la solución de metóxido del autoclave al vacío y, a continuación, se aumenta la referencia del controlador de temperatura del autoclave a 100 °C. Se utiliza un dispositivo para controlar el consumo energético debido al agitador. Se controla la potencia del agitador junto con la temperatura y la presión. Los valores de potencia y temperatura del agitador aumentan gradualmente a medida que se elimina el metanol del autoclave y la viscosidad de la mezcla aumenta y se estabiliza al cabo de aproximadamente 1,5 horas, lo que indica que la mayor parte del metanol ha sido eliminada. La mezcla se calienta y se agita bajo vacío durante otros 30 minutos.

Se elimina el vacío y se enfría el autoclave a 105 °C al tiempo que se carga con nitrógeno a 1,72 MPa (250 psia) y después se sangra a presión ambiente. Se carga el autoclave a 1,38 MPa (200 psia) con nitrógeno. Se vuelve a añadir óxido de etileno al autoclave gradualmente, como anteriormente, al tiempo que se controla cuidadosamente la presión y temperatura del autoclave, y el caudal de óxido de etileno, mientras se mantiene la temperatura entre 100 °C y 110 °C y se limita cualquier aumento de temperatura que pueda producirse debido a una reacción exotérmica. Después de añadir aproximadamente 3177 g de óxido de etileno (72,2 moles, dando lugar a un total de 20 moles de óxido de etileno por mol de sitios etoxilables de la DODD), se aumenta la temperatura a 110 °C y se agita la mezcla durante dos horas más.

A continuación, se recoge la mezcla de reacción en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 22 l purgado con nitrógeno. El fuerte catalizador alcalino se neutraliza añadiendo lentamente 18,2 g de ácido metanosulfónico (0,19 moles) con calentamiento (100 °C) y agitación mecánica. Después, la mezcla de reacción se purga de óxido de etileno residual y se desodoriza mediante aspersión de un gas inerte (argón o nitrógeno) en la mezcla a través de un vidrio poroso de dispersión de gases, agitando y calentando la mezcla a 120 °C durante 1 hora. El producto de reacción final se enfría ligeramente y se transfiere a un recipiente de vidrio purgado con nitrógeno para su almacenamiento.

2. Cuaternización de 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamina etoxilada con un promedio de 20 etoxilaciones por unidad de NH en la cadena principal: a un matraz de fondo redondo de 2000 ml de 3 cuellos provisto de entrada de argón, condensador, embudo de adición, termómetro, agitación mecánica y salida de argón (conectado a un burbujeador) se añade DODD EO20 (561,2 g, 0,295 mol N, 98% activo, p.m.-3724) y cloruro de metileno (1000 g) en presencia de argón. Se agita la mezcla a temperatura ambiente hasta que el polímero se ha disuelto. A continuación se enfría la mezcla a 5 °C en baño de hielo. Se añade lentamente dimetilsulfato (39,5 g; 0,31 moles; 99%; Pm-126,13) utilizando un embudo de adición durante un periodo de 15 minutos. Se elimina el baño de hielo y se deja calentar la reacción a temperatura ambiente. La reacción se completa al cabo de 48 horas.

3. Sulfatación de 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamina cuaternizada en aproximadamente 90% de los nitrógenos de la cadena principal de la mezcla de producto y etoxilada con un promedio de 20 etoxilaciones por unidad de NH en la cadena principal: en presencia de argón, se enfría la mezcla de reacción de la etapa de cuaternización a 5 °C usando un baño de hielo (DODD EO20, 90+mol% cuat, 0,59 mol OH). Se añade lentamente ácido clorosulfónico (72 g; 0,61 moles; 99%; Pm-116,52) utilizando un embudo de adición. La temperatura de la mezcla de reacción no debe sobrepasar 10 °C. Se elimina el baño de hielo y se deja calentar la reacción a temperatura ambiente. La reacción se completa al cabo de 6 horas. La reacción se vuelve a enfriar a 5 °C y se añade lentamente metóxido de sodio (264 g, 1,22 moles, Aldrich, 25% en metanol, p.m.-54.02) a la mezcla agitando rápidamente. La temperatura de la mezcla de reacción no debe sobrepasar 10 °C. Se transfiere la mezcla de reacción a un matraz de fondo

redondo de un único cuello. Se agrega a la mezcla de reacción agua purificada (1300 ml) y el cloruro de metileno, el metanol y parte del agua son eliminados en un evaporador giratorio a 50 °C. Se transfiere la solución de color amarillo claro transparente a un frasco para su almacenamiento. Se comprueba el pH del producto final y se ajusta a ~9 utilizando NaOH 1N o HCl 1N, según sea necesario. Peso final ~1753 g.

5 Ejemplo 3- Poliamina comparativa

Preparación de bis(hexametilen)triamina cuaternizada y etoxilada, cuaternizada a aproximadamente 90%, sulfatada a aproximadamente 35% y etoxilada con un promedio de 20 unidades etoxi por unidad NH

1. Etoxilación de bis(hexametilen)triamina: la etoxilación se realiza en un autoclave de acero inoxidable agitado de 7,5 l (2 galones) equipado para mediciones y control de la temperatura, medición de la presión, vacío y purgado con gas inerte, muestreo y para introducción de óxido de etileno en forma de líquido. Se instala un cilindro de peso neto ~9,07 kg (20 lb.) de óxido de etileno para transferir al autoclave óxido de etileno líquido mediante una bomba con el cilindro situado sobre una balanza de modo que puede controlarse el cambio de peso del cilindro.

Se añade al autoclave una parte de 200 g de bis(hexametilen)triamina (BHMT) (p.m. 215,39, elevada pureza 0,93 moles, 2,8 moles N, 4,65 moles de sitios etoxilables (NH)). A continuación se precinta el autoclave y se purga el aire (aplicando vacío a menos de 94,8 kPa [28 pulgadas Hg], presurizando con nitrógeno a 1,72 MPa [250 psia] y sangrando a presión atmosférica). El contenido del autoclave se calienta a 80 °C al tiempo que se aplica vacío. Al cabo de aproximadamente una hora, se carga el autoclave con nitrógeno a aproximadamente 1,72 MPa (250 psia) al tiempo que se enfría el autoclave a aproximadamente 105 °C. A continuación, se añade óxido de etileno al autoclave gradualmente a lo largo del tiempo mientras se controla cuidadosamente la presión y temperatura del autoclave y el caudal de óxido de etileno. Se enciende y se apaga la bomba de óxido de etileno y se enfría para limitar cualquier aumento de temperatura debido a una reacción exotérmica. La temperatura se mantiene de 100 °C a 110 °C, pero se deja aumentar la presión total gradualmente durante la reacción. Después de cargar un total de 205 gramos de óxido de etileno (4,65 moles) en el autoclave, se aumenta la temperatura a 110 °C y se mantiene la agitación del autoclave durante otras 2 horas. En este punto, se aplica vacío para eliminar cualquier residuo de óxido de etileno que no haya reaccionado.

Se aplica continuamente vacío mientras se enfría el autoclave a aproximadamente 50 °C mientras se introducen 60,5 g de una solución de metóxido de sodio en metanol al 25% (0,28 moles, hasta obtener una carga de catalizador al 10% con respecto a las funciones de nitrógeno de la BHMT). El metanol de la solución de metóxido se elimina del autoclave al vacío y a continuación se aumenta la referencia de control de la temperatura del autoclave a 100 °C. Se utiliza un dispositivo para controlar el consumo energético debido al agitador. Se controla la potencia del agitador junto con la temperatura y la presión. Los valores de potencia y temperatura del agitador aumentan gradualmente a medida que se elimina el metanol del autoclave y la viscosidad de la mezcla aumenta y se estabiliza al cabo de aproximadamente 1,5 horas, lo que indica que la mayor parte del metanol ha sido eliminada. La mezcla se calienta y se agita bajo vacío durante otros 30 minutos.

Se elimina el vacío y se enfría el autoclave a 105 °C al tiempo que se carga con nitrógeno a 1,72 MPa (250 psia) y después se sangra a presión ambiente. Se carga el autoclave a 1,38 MPa (200 psia) con nitrógeno. Se vuelve a añadir óxido de etileno al autoclave gradualmente, como anteriormente, al tiempo que se controla cuidadosamente la presión y temperatura del autoclave, y el caudal de óxido de etileno, mientras se mantiene la temperatura entre 100 °C y 110 °C y se limita cualquier aumento de temperatura que pueda producirse debido a una reacción exotérmica. Después de añadir aproximadamente 3887 g de óxido de etileno (88,4 moles, dando lugar a un total de 20 moles de óxido de etileno por mol de sitios etoxilables de la BHMT), se aumenta la temperatura a 110 °C y se agita la mezcla durante 2 horas más.

A continuación, se recoge la mezcla de reacción en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 22 l purgado con nitrógeno. El catalizador altamente alcalino se neutraliza añadiendo lentamente 27,2 g de ácido metanosulfónico (0,28 moles) con calentamiento (100 °C) y agitación mecánica. Después, la mezcla de reacción se purga de óxido de etileno residual y se desodoriza mediante aspersión de un gas inerte (argón o nitrógeno) en la mezcla a través de un vidrio poroso de dispersión de gases, agitando y calentando la mezcla a 120 °C durante 1 hora. El producto de reacción final se enfría ligeramente y se vierte en un recipiente de vidrio purgado con nitrógeno para su almacenamiento.

2. Cuaternización de bis(hexametilen)triamina etoxilada con un promedio de 20 etoxilaciones por unidad de NH en la cadena principal: a un matraz de fondo redondo pesado de 500 ml de 3 cuellos provisto de entrada de argón, condensador, embudo de adición, termómetro, agitación mecánica y salida de argón (conectado a un burbujeador) se añade BHMT EO20 (150 g, 0,032 mol, 0,096 mol N, 98% activo, p.m.-4615) y cloruro de metileno (300 g) en presencia de argón. Se agita la mezcla a temperatura ambiente hasta que el polímero se ha disuelto. A continuación se enfría la mezcla a 5 °C en baño de hielo. Se añade lentamente dimetilsulfato (12,8 g; 0,1 moles; 99%; Pm-126,13) utilizando un embudo de adición durante un periodo de 5 minutos. Se elimina el baño de hielo y se deja calentar la reacción a temperatura ambiente. La reacción se completa al cabo de 48 horas.

3. Sulfatación de bis(hexameten)triamine cuaternizada en aproximadamente 90% de los nitrógenos de la cadena principal de la mezcla de producto y etoxilada con un promedio de 20 etoxilaciones por unidad de NH en la cadena principal: en presencia de argón, se enfría la mezcla de reacción de la etapa de cuaternización a 5 °C usando un baño de hielo (BHMT EO20, 90+mol% cuat, 0,16 mol OH). Se añade lentamente ácido clorosulfónico (7,53 g; 0,064 moles; 99%; Pm-116,52) utilizando un embudo de adición. La temperatura de la mezcla de reacción no debe sobrepasar 10 °C. Se elimina el baño de hielo y se deja calentar la reacción a temperatura ambiente. La reacción se completa al cabo de 6 horas. Se vuelve a enfriar la reacción a 5 °C y se añade lentamente metóxido sódico (28,1 g; 0,13 moles; Aldrich; 25% en metanol; p.m. 54,02) a la mezcla agitada rápidamente. La temperatura de la mezcla de reacción no debe sobrepasar 10 °C. Se transfiere la mezcla de reacción a un matraz de fondo redondo de un único cuello. Se añade agua purificada (500 ml) a la mezcla de reacción y el cloruro de metileno, el metanol y algo de agua se eliminan en un evaporador rotatorio a 50 °C. Se transfiere la solución de color amarillo claro transparente a un frasco para su almacenamiento. Se comprueba el pH del producto final y se ajusta a ~9 utilizando NaOH 1N o HCl 1N, según sea necesario. Peso final, 530 g.

Ejemplo 4

Preparación de hexametilendiamina cuaternizada y etoxilada, cuaternizada a aproximadamente 90%, sulfatada a aproximadamente 45-50% y etoxilada a un promedio de 24 unidades etoxi por unidad NH

Etapas 1: Etoxilación

Hexametilendiamina (HMDA) (p.m. 116,2; 8,25 gramos; 0,071 moles) en un matraz seco de forma nominal y secado mediante agitación durante 0,5 horas a 110 °C-120 °C al vacío (presión inferior a 0,13 kPa [1 mm Hg]). Se libera el vacío introduciendo óxido de etileno (EO) desde una trampa purgada previamente conectada a un tanque de suministro. Cuando el matraz está lleno de EO, se abre con cuidado una llave de paso de salida a una trampa conectada a un burbujeador de escape. Se agita la mezcla durante 3 horas a 115 °C-125 °C; el análisis ¹H-NMR indica que el grado de etoxilación es 1 por sitio reactivo. A continuación, se enfría la mezcla de reacción al mismo tiempo que se pasa una corriente de argón y se añaden 0,30 gramos (0,0075 moles) de hidruro sódico al 60% en aceite mineral. Se trata la mezcla de reacción agitada con una corriente de argón hasta que cesa la evolución de hidrógeno. A continuación, se pasa por la mezcla una corriente de EO bajo presión atmosférica a 117 °C-135 °C aplicando agitación moderadamente rápida. Al cabo de 20 horas, se han añadido 288 gramos (6,538 moles) de EO para obtener un grado de etoxilación total calculado de 24 por sitio reactivo. Finalmente, se añade ácido metanosulfónico (p.m. 96,1, 0,72 gramos, 0,0075 moles) al catalizador de base neutralizada.

Etapas 2: Cuaternización

Se añade a un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 1 l equipado con entrada de argón, condensador, embudo de adición, termómetro, agitación mecánica y salida de argón (conectada a un burbujeador) el producto de HMDA etoxilado de la Etapa 1 (p.m. 4340, 130,2 gramos, 0,03 moles) y cloruro de metileno (250 gramos) en presencia de argón. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que el sustrato se ha disuelto. A continuación, se enfría la mezcla a 5 °C-10 °C utilizando un baño de hielo. Sulfato de dimetilo (P.M. 126,1; 7,57 gramos; 0,06 moles) gota a gota desde un embudo de adición a una velocidad tal que la temperatura de la mezcla de reacción nunca sea superior a 10 °C. Una vez agregado todo el dimetil sulfato, se retira el baño de hielo y se deja que la reacción alcance la temperatura ambiente. Después de mezclar durante la noche (16 horas), la reacción se ha completado. Mediante análisis ¹H-NMR, +90% de los sitios amina están cuaternizados.

Etapas 3: Trans-sulfatación

Se añade una trampa Dean Stark y un condensador al aparato de la Etapa 2 que aún contiene la mezcla de reacción. En presencia de argón, se calienta la mezcla de reacción de la Etapa 2 a 60 °C durante 60 minutos para destilar materiales volátiles. Se añade suficiente ácido sulfúrico (conc.) para alcanzar un pH de aproximadamente 2 (el pH se mide tomando una alícuota de la reacción y disolviendo al 10% en agua). Se aplica vacío a la reacción (presión reducida a 2,5 kPa [19 mm Hg]) y se agita durante 60 minutos a 80 °C al tiempo que se recogen los posibles líquidos volátiles. A continuación, se neutraliza la mezcla a pH 8-9 con NaOH 1N. Mediante análisis ¹H NMR, +90% de los sitios amina continúan cuaternizados y 45% de los sitios hidroxilo terminales de las cuatro cadenas etoxiladas están sulfatados.

Ejemplo 5-Poliamina comparativa

Preparación de polietilenimina etoxilada que tiene un peso molecular de cadena principal promedio Peso molecular de 189 Da y un grado de etoxilación promedio de 20

Se coloca tetraetilenpentamina (TEPA) (p.m. 189, 61,44 g., 0,325 moles) en un matraz nominalmente seco y se seca mediante agitación durante 0,5 horas a 110 °C-120 °C al vacío (presión inferior a 1 mm.) Se libera el vacío introduciendo óxido de etileno (EO) desde una trampa purgada previamente conectada a un tanque de suministro. Cuando el matraz está lleno de EO, se abre con cuidado una llave de paso de salida a una trampa conectada a un

5

burbujeador de escape. Al cabo de 3 horas agitando a 107 °C-115 °C, se añaden 99,56 g de EO para proporcionar un grado de etoxilación calculado de 0,995. Se enfría la mezcla de reacción pasando al mismo tiempo una corriente de argón y, a continuación, se añaden 2,289 g (0,057 moles) de hidruro sódico al 60% en aceite mineral. Se trata la mezcla de reacción agitada con una corriente de argón hasta que cesa la evolución de hidrógeno. A continuación, se añade EO a la mezcla de reacción a presión atmosférica a 109 °C-118 °C con agitación moderadamente rápida. Después de 23 horas, se ha añadido un total de 1503 g (34,17 moles) de EO para obtener un grado etoxilación total calculado de 15,0. La TEPA etoxilada obtenida es un sólido céreo de color canela.

Ejemplo 7

Composiciones limpiadoras sólidas/granuladas

Ingredientes	6	7	8	9	10	11
Alquil C ₁₁ -C ₁₃ bencenosulfonato de sodio	3,15	3,15	18,0	18,0	18,0	8,8
Alcohol C ₁₄ -C ₁₅ de sulfato de sodio	4,11	4,11	--	--	--	0,43
Alcohol C ₁₄ -C ₁₅ de sodio etoxilado (0,5)	--	--	0,8	0,8	--	--
Alquilsulfato C ₁₆ ramificado ¹	9,6	9,6	--	--	--	1,0
Alcohol C ₁₄ -C ₁₅ etoxilado (6,5)	--	--	0,5	0,5	1,4	3,52
Tensioactivo de tipo amina cuaternaria ²	--	--	0,6	0,6	--	--
Activador del blanqueador ³	5,28	5,28	--	--	0,75	--
Tripolifosfato de sodio	--	--	20,0	20,0	32,0	--
Zeolita A, hidrato (tamaño 0,1-10 micrómetros)	24,6	24,6	--	--	--	18,38
Carbonato sódico	21,78	21,78	15,26	15,26	9,4	15,38
Poli(etilenglicol), PM ~4000 (50%)	0,41	0,41	--	--	--	--
CMC (carboximetilcelulosa)	--	--	0,2	0,2	--	0,2
Poliacrilato sódico (45%)	1,18	1,18	0,5	0,5	0,6	1,1
Agente para liberar la suciedad ⁴	--	--	--	--	--	0,10
Polímero a ⁵	0,5	--	--	0,5	0,6	1,0
Polímero b	--	--	0,5	--	--	--
Polímero c	--	0,5	--	--	--	--
Polímero d	0,5	--	0,5	--	--	--
Polímero e	--	0,5	--	--	0,5	--
Polímero f	--	--	--	0,5	--	0,5
Silicato sódico (relación 1:6 entre NaO/SiO ₂)(46%)	--	--	5,79	5,79	6,9	0,13
Sulfato sódico	--	--	--	--	10,0	25,0
Perborato sódico	1,0	1,0	--	--	3,63	--
DTPA ⁶	--	--	0,3	0,3	0,3	--
Ácido cítrico	--	--	--	--	--	--

Agua, aditivos y otros componentes minoritarios ⁷	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto
1. Según la patente US-6.060.443, concedida a Cripe y col. 2. Tensioactivo de tipo amina cuaternaria $R_2N(CH_3)(C_2H_4OH)_2X$ con $R_2 = C_{12}-C_{14}$, $X=Cl^-$. 3. Éster noilíco de p-hidroxibenceno-sulfonato sódico. 4. Agente para liberar la suciedad según la patente US-5.415.807, concedida a Gosselink y col. el 16 de mayo de 1995. 5. Poliamina modificada hidrófobamente según el Ejemplo 1. 6. DTPA = ácido dietilen-triamino-pentaacético 7. El resto a 100% puede, por ejemplo, incluir componentes minoritarios como, por ejemplo, abrillantador óptico, perfume, dispersante de la suciedad, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, agua adicional, y cargas, incluyendo $CaCO_3$, talco, silicatos, aditivos para mejorar las propiedades estéticas, etc. Otros aditivos pueden incluir diversas encimas, catalizadores del blanqueador, encapsulados de perfume y otros aditivos. Polímero a Polímero según el Ejemplo 4 Polímero b Polímero según el Ejemplo 3 Polímero c Polímero según el Ejemplo 2 Polímero d Acusol[®] 480N Polímero e Alcosperse[®] 725 Polímero f Copolímero que comprende polietilenglicol (PEG) injertado con ácido acrílico y ácido maleico (descrito en la patente US-5.952.432).						

Las composiciones limpiadoras 7 y 8 son comparativas

Ejemplo 8

Composiciones limpiadoras fluidas/líquidas

Ingredientes	A	B	C	D	E	F
alquil C_{12} bencenosulfonato lineal	5,4	5,4	5,4	2,9	4,4	21,8
alcohol C_{12-15} etoxi _(1,1-2,5) sulfato	12,3	12,3	12,3	9,6	14,4	--
alcohol C_{12-15} etoxilado ₍₇₋₉₎	2,2	2,2	2,2	1,5	1,6	18,5
óxido de cocodimetil amina	0,7	0,7	0,7	--	1,6	1,7
ácido graso	2,0	2,0	2,0	0,5	11,5	16,4
ácido cítrico	4,0	4,0	4,0	1,6	2,5	1,5
DTPA	0,2	0,2	0,2	--	0,5	--
DTPMP	--	--	--	--	--	0,9
HEDP	--	--	--	--	--	--
polímero a	--	0,3	--	0,1	0,6	--
polímero b	--	0,6	--	0,2	--	--
polímero c	--	--	--	--	--	1,6
polímero d	0,9	--	0,9	--	--	--
polímero e	0,9	--	--	--	--	--
polímero f	--	--	--	0,3	--	--

ES 2 305 496 T5

polímero g	--	--	--	--	0,6	--
polímero h	--	--	0,9	--	--	--
polímero i	--	0,9	--	--	--	--
polímero j	--	--	--	--	--	--
proteasa	0,9	0,9	0,9	0,3	1,0	1,0
amilasa	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Lipolase®	--	--	--	--	--	--
bórax	1,5	1,5	1,5	--	1,0	--
formiato cálcico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
hidróxido sódico	3,6	3,6	3,6	1,8	3,0	--
monoetanolamina	1,5	1,5	1,5	1,2	0,5	11,5
1,2-propanodiol	3,9	3,9	3,9	2,5	4,0	15,6
glicerol	3,2	3,2	3,2	0,4	--	--
etanol	2,5	2,5	2,5	1,3	0,5	--
cumensulfonato sódico	--	--	--	--	--	--
abrillantador	0,10	0,10	0,10	0,05	0,10	0,3
aceite de ricino hidroxilado (estructurante)	--	--	--	--	--	--
sulfato sódico	--	--	--	--	3,0	--
agua, tinte y perfume	resto	resto	resto	resto	resto	resto

Composiciones limpiadoras fluidas/líquidas (continuación)

Ingredientes	G	H	I	J	K	L
alquil C ₁₂ bencenosulfonato lineal	6,2	--	12,2	12,2	--	15,0
alcohol C ₁₂₋₁₅ etoxi _(1,1-2,5) sulfato	9,0	4,5	--	--	20,2	--
alcohol C ₁₂₋₁₅ etoxilado ₍₇₋₉₎	7,7	26,6	8,8	16,4	2,4	8,4
óxido de cocodimetil amina	--	--	1,5	1,5	1,2	1,4
ácido graso	1,0	17,3	8,3	10,0	6,9	10,0
ácido cítrico	2,5	1,4	3,4	3,4	2,1	1,0
DTPA	--	--	--	--	--	--
DTPMP	--	--	0,3	0,3	--	0,3
HEDP	--	0,4	--	--	--	--
polímero a	1,0	0,5	0,5	1,0	--	0,5
polímero b	--	--	0,5	--	--	0,5

polímero c	--	--	--	--	--	--
polímero d	--	--	--	--	1,6	--
polímero e	1,0	--	1,0	--	--	--
polímero f	--	--	--	1,0	--	--
polímero g	--	--	--	--	--	--
polímero h	--	--	--	--	--	1,0
polímero i	--	--	--	--	0,4	--
polímero j	--	0,5	--	--	--	--
proteasa	0,5	0,7	0,7	0,7	0,6	--
amilasa	--	0,1	0,1	0,1	0,2	--
Lipolase®	0,1	--	--	--	--	--
bórax	2,6	1,4	2,4	2,4	1,7	--
formiato cálcico	--	--	0,1	0,1	0,1	--
hidróxido sódico	2,3	3,3	4,9	4,9	--	0,2
monoetanolamina	--	--	0,8	0,8	7,6	7,2
1,2-propanodiol	4,9	0,9	4,9	4,9	8,0	8,5
glicerol	--	--	--	--	--	--
etanol	1,7	1,5	1,4	1,4	2,4	1,0
cumensulfonato sódico	--	--	2,0	2,0	--	2,0
abrillantador	0,10	0,05	0,1	0,1	--	0,1
aceite de ricino hidroxilado (estructurante)	--	--	0,2	0,2	--	--
sulfato sódico	--	--	--	--	--	--
agua, tinte y perfume	resto	resto	resto	resto	resto	resto

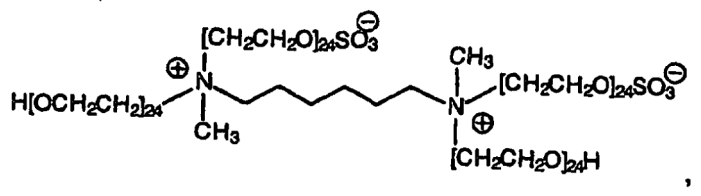
DTPA	Ácido dietilen-triamino-pentaacético, sal sódica
DTPMP	Ácido dietilen-triamino-pentametileno-fosfónico, sal sódica
HEDP	Ácido hidroxietil-1,1-difosfónico, sal sódica
a	Polímero según el Ejemplo 5
b	Polímero según el Ejemplo 1
c	N,N-dimetilhexametildiamina con un grado de etoxilación promedio = 24
d	Polímero según el Ejemplo 4
e	Alcosperse® 725
f	Acusol® 480N
g	Terpolímero de ácido acrílico, ácido maleico, acrilato de etilo (70/10/20 p/p) de Pm 5 k
h	BASF Sokalan® ES 8305
i	Terpolímero de ácido acrílico, ácido maleico, acrilato de etoxiglicidilo de Pm 8,9 k
j	Copolímero compuesto de PEG injertado con ácido acrílico y ácido maleico (descrito en la patente US-5.952.432)
	Lipolase® suministrada por Novozymes de Dinamarca.
	Los Ejemplos E y H son productos en forma de gel con estructurante interno suministrado por fase laminar.
	El Ejemplo F es un detergente compacto de baja humedad adecuado para su administración en una bolsa de dosis unitaria de poli(alcohol vinílico).
	Los Ejemplos I y J están estructurados con aceite de ricino hidroxilado.

Las composiciones limpiadoras B, D, E, F, G, H, I, J y L son comparativas.

Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, resultará evidente para el experto en la técnica que se pueden realizar otros cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención. Por consiguiente, las reivindicaciones siguientes pretenden cubrir todos esos cambios y modificaciones contemplados dentro del ámbito de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de polímeros que comprende:
 - A) un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en
 - 5 (i) polímeros aniónicos que comprenden:
 - a.) un primer resto derivado de monómeros C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados que comprende al menos un grupo ácido carboxílico, sales de dichos monómeros y mezclas de los mismos; y
 - b.) un segundo resto seleccionado del grupo que consiste en:
 - 10 (1) restos derivados de monómeros insaturados modificados que tienen las fórmulas R – Y – L y R – Z, en donde:
 - i.) R se selecciona del grupo que consiste en C(X)H=C(R¹)- en donde R¹ es H, o alquilo C₁-C₄; y X es H, CO₂H, o CO₂R₂, en donde R₂ es hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, bases de amonio y amina, alquilo C₁-C₂₀ saturado, arilo C₆-C₁₂, y alquilarilo C₇-C₂₀;
 - 15 ii.) Y se selecciona del grupo que consiste en –CH₂-, –CO₂-, –OCO-, y –CON(R^a)-, –CH₂OCO-; en donde R^a es H o alquilo C₁-C₄;
 - iii.) L se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, bases de amonio y amina, alquilo C₁-C₂₀ saturado, arilo C₆-C₁₂ y alquilarilo C₇-C₂₀; y
 - iv.) Z se selecciona del grupo que consiste en arilo C₈-C₁₂ y arilalquilo C₇-C₁₂; y
 - (2) restos que tienen la fórmula J–G–D en donde:
 - 20 i.) J se selecciona del grupo que consiste en C(X)H=C(R₁)- en donde R₁ es H o alquilo C₁-C₄; X es H, CO₂H o CO₂R₂ en donde R₂ es hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, bases de amonio y amina, alquilo C₂-C₂₀ saturado, arilo C₆-C₁₂, alquilarilo C₇-C₂₀;
 - ii.) G se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄, –O-, –CH₂O-, –CO₂-.
 - iii.) D se selecciona del grupo que consiste en
 - 25 –CH₂CH(OH)CH₂O(R³O)_dR₄;
 - CH₂CH[O(R³O)_dR⁴]CH₂OH;
 - CH₂CH(OH)CH₂NR⁵(R³O)_dR⁴;
 - CH₂CH[NR⁵(R³O)_dR⁴]CH₂OH, y mezclas de los mismos; en donde
 - 30 R³ se selecciona del grupo que consiste en etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,4-butileno y mezclas de los mismos;
 - R⁴ es una unidad de protección terminal seleccionada del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₂ y alquilarilo C₇-C₂₀;
 - R⁵ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₂ y alquilarilo C₇-C₂₀; y el subíndice d es un número entero de 1 a 100.
 - 35 (ii) copolímeros de injerto que comprenden un primer resto derivado de monómeros C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados que comprenden al menos un grupo ácido carboxílico, sales de dichos monómeros y mezclas de los mismos, estando dichos primeros restos injertados en un poli(óxido de alquilenos) de C₁-C₄ carbonos
 - y mezclas de los mismos; y
 - 40 B.) Un polímero de poliamina modificada que tienen la siguiente fórmula:



2. Una composición limpiadora que comprende el sistema de polímeros de la reivindicación 1.
3. Un método de limpieza de un sitio que comprende poner en contacto dicho sitio, o una parte manchada del mismo, con la composición limpiadora de la reivindicación 2 o con una solución diluida que comprende la composición limpiadora de la reivindicación 2 y a continuación, de forma opcional, aplicar un lavado seguido, de forma opcional, de aclarado de dicho sitio.