



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 442**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05790952 .5**

96 Fecha de presentación : **12.09.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1838831**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54

Título: **Utilización de polímeros para modificar superficies en aplicaciones de productos de limpieza.**

30

Prioridad: **13.09.2004 DE 10 2004 044 605**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2011

73

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

72

Inventor/es: **Becker, Heike;**
Baldenius, Kai-Uwe y
Hartmann, Markus

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 367 442 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de polímeros para modificar superficies en aplicaciones de productos de limpieza

5 La presente invención se refiere a la utilización de formulaciones que contienen al menos un polímero para tratar superficies sólidas como producto para mejorar la conducta de escurrimiento de agua de las superficies duras tratadas y para disminuir la acumulación de mugre y sal sobre las superficies duras tratadas, así como a formulaciones para tratar superficies duras que contienen al menos un polímero, al menos un surfactante y al menos un ácido carboxílico y/o ácido sulfónico y/o ácido inorgánico, así como a la utilización de estas formulaciones para tratar superficies duras.

10 En la limpieza de superficies duras, principalmente de superficies tersas, como vidrio o cerámica, además de un alto rendimiento de limpieza, de una aplicación sencilla y cómoda, y de un secado libre de franjas, es deseable que el escurrimiento de agua de las superficies limpiadas, previamente nombradas, en forma de una película de agua delgada, se efectúe de tal manera que se evite la formación de rastros de agua que se secan sobre las superficies. Además, es deseable un desprendimiento más fácil de la mugre, por ejemplo de los residuos de cal. La humectación con agua en las superficies duras se efectúa, por ejemplo, en el cuarto de baño durante y después de la ducha o del
15 baño, en cuyo caso puede observarse la formación de los vestigios secos del agua. Estas huellas de agua aparecen principalmente debido a la dureza del agua en forma de rastros de cal y bordes de cal. En el cuarto de baño, como también en otras zonas, por ejemplo en zonas con suelos revestidos, que forman superficies duras, es deseable además un secamiento rápido y libre de franjas, así como un desprendimiento más fácil de la mugre. En el caso de lavado automático o de lavado a mano de platos son deseables muchas de las propiedades previamente
20 nombradas. Además, la formación de gotas de agua secadas es un problema al limpiar vidrio de ventanas, por ejemplo cuando la ventana limpiada se expone luego a la lluvia.

Por lo tanto, es deseable proporcionar formulaciones para el tratamiento de superficies duras que sean adecuadas principalmente para dotar superficies duras de una o varias propiedades previamente nombradas por un lapso de tiempo de más de un ciclo de humedecimiento.

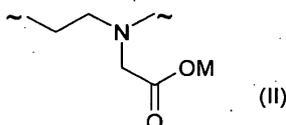
25 A partir de la WO 96/04358 se conocen productos de limpieza de vidrio que impiden una dimensión perturbadora de la formación de la película y/o de la formación de franjas y confieren de esta manera a la superficie del vidrio un aspecto deseable. Este aspecto deseable se mantiene por un lapso de tiempo más largo, el cual se logra porque el producto de limpieza de vidrio contiene un material que confiere al vidrio una hidrofilia superior. En el caso de este material se trata, preferiblemente, de policarboxilatos, por ejemplo poli(vinilpirrolidona/ácido acrílico), poli(ácido
30 acrílico) o polímeros sulfonados de poliestireno.

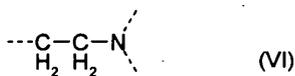
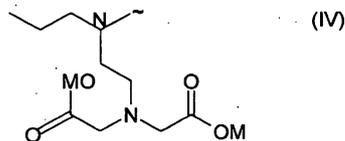
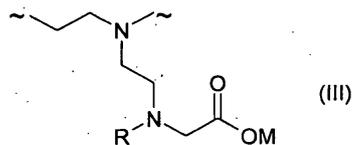
DE-A 198 59 777 se refiere a productos de limpieza líquidos acuosos, que contienen surfactantes, para superficies duras, principalmente vidrio, los cuales contienen lignosulfonato. Mediante el lignosulfonato en los productos de limpieza se logra simultáneamente un efecto llamado anti-lluvia (impedimento de rastros de agua) y un efecto anti-empañadura (impedimento de la condensación de agua sobre las superficies duras).

35 Frente a las formulaciones conocidas del estado de la técnica para el tratamiento de superficies duras es deseable seguir mejorando las propiedades de las formulaciones para tratar superficies duras, principalmente para superficies lisas como vidrio, metal cerámica o plástico, es decir proporcionar composiciones que exhiban una combinación deseable de las propiedades previamente mencionadas, en cuyo caso al menos algunas de estas propiedades se conservan por un lapso de tiempo de más de un ciclo de humedecimiento.

40 Este problema se resuelve utilizando formulaciones que contienen

a) al menos un polímero como componente A que contiene una o varias unidades de repetición de la fórmula (II), una o varias unidades de repetición de la fórmula (III) y una o varias unidades de repetición de la fórmula (IV), y opcionalmente otras unidades según la fórmula (VI).





Allí

- 5 R significa hidrógeno o un residuo orgánico cualquiera, sustituido o no sustituido, preferible H o residuos a base de etilenimina como $-(CH_2CH_2NR^*)_n-H$

R* significa hidrógeno o $-CH_2-CO_2M$

M significa hidrógeno o un metal catiónico, en cuyo caso los cationes metálicos adecuados son, en general cationes de metales alcalinos, preferiblemente iones de sodio o potasio, o cationes de metales alcalino-térreos,

- 10 n significa el número de las unidades de repetición dependiendo del promedio en peso del peso molecular del polímero,

y

- 15 agua; para el tratamiento de superficies duras como medio para mejorar el comportamiento de escurrimiento de agua de las superficies duras tratadas y para disminuir la formación de depósitos de mugre y de sal sobre las superficies duras tratadas, en cuyo caso para la preparación del componente A se emplean polialquilenpoliamidas, preferible polialquilenpoliaminas, las cuales se reticulan con agentes de reticulación al menos bifuncionales que tienen una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina o isocianato, como grupos funcionales.

- 20 Se encontró de manera sorprendente que las formulaciones que contienen los polímeros nombrados (componente A) exhiben propiedades sobresalientes respecto del comportamiento del escurrimiento de agua de las superficies tratadas con las formulaciones y respecto de la formación de depósitos de mugre y sal sobre las superficies tratadas. De esta manera se logra un secamiento rápido y libre de franjas, el impedimento o la disminución de la condensación de agua y/o la formación de rastros secos de agua y un desprendimiento más fácil de la mugre.

- 25 Por superficies duras se entienden todas las superficies duras conocidas. Se trata principalmente de superficies lisas, por ejemplo superficies de vidrio, cerámica, metal, por ejemplo acero inoxidable, esmaltados, superficies lacadas y plástico. Las formulaciones según la presente solicitud se usan de manera preferida para el tratamiento de vidrio o de cerámica.

Por tratamiento ha de entenderse tanto un pre- como un post-tratamiento de las superficies duras, antes o después de la limpieza como también un tratamiento durante la limpieza. Además, el tratamiento de las superficies duras puede efectuarse de manera independiente de un proceso de limpieza.

- 30 Por la expresión "tratamiento de superficies duras", en el contexto de la presente solicitud ha de entenderse la "puesta en contacto" de las formulaciones usadas según la invención con la superficie dura. La "puesta en contacto" puede efectuarse mediante enjuague, aspersion, frote o inmersión u otros métodos conocidos por el experto en la materia.

- 35 Los polímeros empleados en las formulaciones usadas de acuerdo con la invención (componente A) se distinguen por propiedades favorables desde el punto de vista. En el entorno natural, por ejemplo en plantas depuradoras de

agua, se precipitan los polímeros o se absorben superficialmente. Este comportamiento también se denomina bioeliminación y el experto en la materia la evalúa favorablemente desde el punto de vista ecológico.

Los polímeros empleados en las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención (componente A) pueden emplearse solos ya, como componente individual en solución acuosa, en las formulaciones para tratar superficies duras.

El componente A está contenido en las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención en una cantidad de 0,01 a 40 % en peso, preferible 0,05 a 20 % en peso, particularmente preferible 0,1 a 5 % en peso.

El valor de pH de las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención depende de los componentes empleados en las formulaciones y de sus cantidades. En general, el valor de pH en las formulaciones es de 1 hasta 14, preferible de 1 hasta 8, particularmente preferible de 1 hasta 6. Para establecer un valor de pH ácido ($\text{pH} < 7$), las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención pueden contener, además del componente A y agua, al menos un ácido carboxílico y/o un ácido sulfónico y/o ácido inorgánico. Ácidos carboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos que contienen 1 hasta 6 átomos de carbono, en cuyo caso puede tratarse de ácidos mono-, di- o poli carboxílicos. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácido fórmico, ácido acético, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido succínico y ácido adípico, preferible ácido acético, ácido cítrico y ácido láctico, muy particularmente preferible ácido acético o ácido cítrico. Ejemplos de ácidos sulfónicos adecuados son ácido amidosulfónico y ácido metanosulfónico, preferible ácido amidosulfónico. Ácidos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido fosfórico. Cuando al menos un ácido carboxílico y/o un ácido sulfónico y/o un ácido inorgánico están contenido en las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención, su contenido es preferiblemente de 0,01 hasta 5 % en peso, particularmente preferible de 0,02 hasta 3 % en peso, muy particularmente preferible de 0,05 hasta 1 % en peso.

En otra forma de realización de la presente solicitud, la formulación contiene, además de al menos un polímero que contiene por lo menos una unidad estructural de la fórmula I (componente A,) al menos un surfactante como componente B.

Además del, al menos un, polímero (componente A) y del, al menos uno, surfactante (componente B), la composición puede contener otros componentes C hasta G que usualmente se emplean en productos de limpieza para superficies duras. Los componentes B hasta G especificados a continuación se encuentran contenidos en la composición de la invención en cantidades generalmente conocidas por el experto en la materia. Los componentes B hasta G especificados a continuación están contenidos en la composición de la invención en cantidades conocidas en general para el experto en la materia.

Por lo tanto, particularmente se prefiere la utilización de acuerdo con la invención de formulaciones que contienen los siguientes componentes:

a) al menos un compuesto soluble en agua o capaz de dispersarse en agua según la presente solicitud en calidad de componente A;

b) al menos un surfactante seleccionado del grupo que comprende surfactantes aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos, en calidad de componente B;

c) opcionalmente al menos un solvente orgánico soluble en agua, como componente C;

d) opcionalmente amoniaco y/o al menos una alcanolamina, como componente D;

e) opcionalmente al menos un ácido carboxílico y/o ácido sulfónico y/o ácido inorgánico, como componente E;

f) opcionalmente al menos un "builder" o reforzador de detergente, como componente F;

g) opcionalmente otros adyuvantes o aditivos, como componente G; y

h) agua.

Particularmente se prefiere la utilización de formulaciones tal como se define previamente, las cuales no contienen óxido de metal y/o sales de metal.

Particularmente se prefiere la utilización de formulaciones que contienen los siguientes componentes:

- a) 0,01 hasta 40 % en peso, preferible 0,05 hasta 20 % en peso, particularmente preferible 0,1 hasta 5 % en peso del componente A;
- b) 0,01 hasta 80 % en peso, preferible 0,01 hasta 30 % en peso, particularmente preferible 0,01 hasta 20 % en peso, muy particularmente preferible 0,01 hasta 5 % en peso del componente B;
- 5 c) 0 hasta 50 % en peso, preferible 0,1 hasta 30 % en peso, particularmente preferible 0,5 hasta 15 % en peso, muy particularmente preferible 1 hasta 10 % en peso del componente C;
- d) 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 3 % en peso, particularmente preferible 0,02 hasta 1 % en peso, muy particularmente preferible 0,05 hasta 0,5 % en peso del componente D;
- 10 e) 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 5 % en peso, particularmente preferible 0,02 hasta 3 % en peso, muy particularmente preferible 0,05 hasta 1 % en peso del componente E;
- f) 0 hasta 10 % en peso, preferible 0,1 hasta 5 % en peso, particularmente preferible 0,1 hasta 3 % en peso del componente F;
- g) 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 3 % en peso del componente G;
- h) y agua como cantidad residual;
- 15 en cuyo caso la cantidad total de los componentes A hasta G y agua dan como resultado 100 % en peso.

Los datos indicados previamente de las cantidades se refieren a formulaciones listas para aplicación. Por formulaciones listas para aplicación han de entenderse soluciones acuosas que se aplican de una manera normal sobre las superficies, por ejemplo mediante frote, aspersión, inmersión o enjuague o métodos similares, tal como usualmente se utilizan para el tratamiento de objetos con superficies duras. No obstante, la presente invención también se refiere a la utilización de concentrados, es decir formulaciones, que contienen los componentes A hasta G previamente nombrados, aunque no contiene agua como se indicó previamente, lo que significa que los componentes A hasta G se presentan en concentraciones superiores. Las concentraciones de los componentes A hasta G en ausencia de agua, o en presencia de poca agua, tal como se indicó previamente, son fáciles de determinar por parte del experto en la materia con base en los datos de las cantidades nombrados previamente. La presente invención se refiere además a la utilización de formulaciones que contienen los componentes A hasta G, los cuales se presentan en forma de polvo, granulado, pasta o gel. Los adyuvantes y aditivos correspondientes, así como los métodos para preparar las formulaciones en las diferentes formas, usadas de acuerdo con la invención, son conocidas para el experto en la materia.

Los efectos del secado rápido y libre de franjas, del impedimento o de la disminución de la condensación de agua y/o de la formación de rastros secos de agua sobre las superficies duras y/o del desprendimiento más fácil de la mugre, los cuales se logran con ayuda de las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención gracias al comportamiento mejorado del escurrimiento del agua y de la formación disminuida de depósitos de mugre y sal, se mantienen en general por un período de tiempo más largo y por más de un ciclo de re-humedecimiento. De esta manera se facilita la limpieza, por ejemplo, el desprendimiento de mugre, en procesos de limpieza después de tratar con la composición de acuerdo con la invención. De esta manera se logra que la superficie de las superficies duras se modifique (se hidrofílica) por un largo período de tiempo. De esta manera se logra un comportamiento mejorado de escurrimiento de agua como película delgada y simultáneamente una formación más baja de depósitos de mugre y sal sobre las superficies duras.

Componente A

40 El polímero, al menos uno, empleado como componente A se divulga en WO 2004/001099. La WO 2004/001099 se refiere a formadores de complejos para el tratamiento de superficies de metal y de plástico.

Por un tratamiento de superficies de metal y de plástico en el contexto de la WO 2004/001099 ha de entenderse la pasivación, principalmente fosfatación, de superficies metálicas, el decapado de superficies metálicas, el sellamiento de superficies metálicas y la deposición de metal, por ejemplo mediante galvanización con níquel, con cinc, con estaño, con cobre o deposiciones de aleaciones. Además, las composiciones divulgadas de acuerdo con WO 2004/001099, las cuales contienen un polímero según el componente A de la presente invención para la preparación de lacas o convertidores de herrumbre. Además, las composiciones según WO 2004/001099 pueden emplearse para la deposición de metales sobre superficies plásticas, por ejemplo en la preparación de tableros de circuito impreso. Las composiciones según WO 2004/001099 pueden usarse además como formulaciones de limpieza, decapado y pulido. Según WO 2004/001099, los polímeros empleados como componente A según la presente invención se usan en WO 2004/001099 en otro campo técnico completamente diferente que en la presente solicitud.

Tal como se infiere de los ejemplos de WO 2004/001099, las composiciones que contienen los polímeros, según el componente A de la presente invención, sirven para la deposición química o electroquímica de metales o para la limpieza electrolítica de superficies metálicas.

5 De la WO 2004/001099 no se infiere que las formulaciones que contienen un polímero que contiene al menos una unidad estructural de la fórmula (I) (componente A) de la presente invención sirvan como medio para mejorar el comportamiento de escurrimiento de agua en las superficies duras tratadas con las formulaciones nombradas y para disminuir la formación de depósitos de mugre y sal sobre las superficies duras tratadas con las formulaciones tratadas.

10 Por cadena principal polimérica en el contexto de la presente solicitud ha de entenderse la cadena más larga que forma el polímero. Esta cadena está construida por átomos de carbono dispuestos sucesivamente gracias a enlaces covalentes, en cuyo caso, no obstante, esta cadena de carbonos puede estar interrumpida por heteroátomos, principalmente nitrógeno, silicio u oxígeno. Además, esta cadena puede exhibir ramificaciones que así mismo están compuestas de átomos de carbono y opcionalmente de átomos de nitrógeno y de oxígeno.

15 Por un grupo ancla ha de entenderse un grupo que conecta la unidad estructural de la fórmula (I) con la cadena principal del polímero. Tales grupos ancla pueden ser grupos alquileo con 1 hasta 14 átomos de carbono los cuales pueden estar interrumpidos por heteroátomos, principalmente nitrógeno u oxígeno. Estos grupos ancla pueden estar enlazados a átomos de carbono o a heteroátomos en la cadena principal del polímero.

20 En general, M en la unidad estructural de la fórmula (I) es hidrógeno o un catión de metal alcalino, preferiblemente un ión de sodio o de potasio. Sin embargo también es concebible que M sea un catión di- o poli-valente, preferiblemente un catión de metal alcalino-térreo o Zn, Mn o Cr(III).

El promedio en peso del peso molecular del polímero empleado como componente A es en general de 200 hasta 10.000.000 g/mol, preferiblemente 1000 hasta 3.000.000 g/mol, particularmente preferible de 2000 hasta 1.300.000 g/mol. En tal caso el promedio del peso se determina por medio de dispersión de luz.

25 Los polímeros empleados en las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención son en general solubles en agua.

30 De manera muy particularmente preferida el componente A son polímeros solubles en agua que contienen grupos amino, carboxialquilados. Estos pueden obtenerse haciendo reaccionar polímeros solubles en agua, que contienen grupos amino con al menos un aldehído y un cianuro de metal alcalino o una cianohidrina de un aldehído y un cianuro de metal alcalino en solución acuosa. Los polímeros adecuados solubles en agua, que contienen grupos amino, son todos compuestos solubles en agua que contiene un grupo NH básico. Los compuestos de este tipo son polialquilenpoliamidas de acuerdo con la invención. Ejemplos de éstas son polialquilenpoliaminas que tienen al menos cuatro átomos básicos de nitrógeno, tal como tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina y polietilendiaminas.

35 De las polialquilenpoliaminas se toman en consideración preferiblemente las polietileniminas. Estas tienen de manera particularmente preferida masas moleculares de 200 hasta 10.000.000, muy particularmente preferible 1.000 hasta 3.000.000 (promedio en peso del peso molecular). Principalmente se prefiere emplear polietileniminas con masas moleculares de 2.000 hasta 1.300.000.

40 Las polietileniminas químicamente modificadas también se someten a una carboxialquilación. Tales polietileniminas modificadas son, por ejemplo, polietileniminas alquiladas. Estas son conocidas y se preparan por ejemplo mediante reacción de polietileniminas con agentes de alquilación como haluros de alquilo (compárese US 3,251,778 y EP-B 0 379 161). Otro agente de alquilación es, por ejemplo, sulfato de dimetilo. El grado de alquilación de las polietileniminas es, en general de 1 hasta 50%, preferiblemente de 1 hasta 10%. Por grado de alquilación se entiende el contenido porcentual de las unidades monoméricas alquiladas en el polímero, respecto del número total de unidades monoméricas en la polietilenimina. Como haluros de alquilo se toman en consideración, por ejemplo, haluros de alquilo de C₁₋₃₀.

Otras polietileniminas modificadas adecuadas son productos de reacción de polietileniminas con epóxidos de C₂₋₂₂. Estos productos de reacción se preparan usualmente mediante alcoxilación de polietileniminas en presencia de bases como catalizador.

50 Además, son adecuadas las polietileniminas sulfonadas y fosfometiladas. Pueden prepararse de las polietileniminas mediante sulfonación o fosfometilación.

Las polialquilenaminas empleadas para la preparación del componente A, preferiblemente polietileniminas se reticulán parcialmente antes de la carboxialquilación con reticuladores al menos bifuncionales que en calidad de

grupos funcionales presentan una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina o isocianato o un átomo de halógeno. Por "parcialmente reticulado" ha de entenderse que después de la reticulación en los polímeros se encuentran presentes grupos libres amino que son adecuados para la carboxialquilación.

5 De esta manera, la presente solicitud se refiere a la utilización de acuerdo con la invención, en cuyo caso para la preparación del componente A se emplean polialquilenpoliamidas, preferible polialquilenpoliaminas que se reticulan parcialmente con reticuladores al menos bifuncionales que tienen en calidad de grupos funcionales una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina o isocianato o un átomo de halógeno.

10 Reticuladores adecuados son, por ejemplo, epihalohidrinas, preferiblemente epiclorohidrina, así como éteres de α,ω -bis-(clorohidrina)polialquilenglicol y los α,ω -bis(epóxidos) de éteres de polialquilenglicol que pueden obtenerse mediante tratamiento con bases. Los éteres de clorohidrina se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar polialquilenglicoles en proporción molar de 1 a al menos 2 hasta 5 con epiclorohidrina. Polialquilenglicoles adecuados son, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicoles así como copolímeros en bloque de óxidos de alquileo de C_2 hasta C_4 . Las masas moleculares promedio (M_w) de los polialquilenglicoles son en general de 100 hasta 6000, preferiblemente de 300 hasta 2000 g/mol. Éteres de α,ω -bis-(clorohidrina)polialquilenglicol se describen, por ejemplo, en US 4,144,123. Como también se describe allí, de los éteres de diclorohidrina surgen los éteres de bisglicidilo correspondientes de los polialquilenglicoles mediante tratamiento con bases.

20 Además, como reticuladores son adecuados los α,ω -dicloropolialquilenglicoles, tal como se divulgan en EP-A 0 025 515. Estos α,ω -dicloropolialquilenglicoles pueden obtenerse haciendo reaccionar alcoholes di- hasta tetrahídricos, preferiblemente alcoholes di- hasta tetrahídricos alcoxilados ya sea con cloruro de tionilo con disociación de HCl y a continuación descomponiendo de manera catalítica los compuestos clorosulfonados, disociando dióxido de azufre, o transfiriendo a los ésteres correspondientes de ácido biscarbónico con fosgeno y disociando HCl, y a partir de allí obteniendo α,ω -dicloroéter a continuación mediante descomposición catalítica disociando dióxido de carbono.

25 Los alcoholes di- hasta tetrahídricos son preferiblemente glicoles etoxilados y/o propoxilados los cuales reaccionan con 1 hasta 100, principalmente 4 hasta 40 mol de óxido de etileno por mol de glicol.

30 Otros reticuladores adecuados son α,ω -dicloroalcanos o vecinales, por ejemplo 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropano, 1,4-diclorobutano y 1,6-diclorohexano. Otros reticuladores adecuados son los productos de reacción de alcoholes al menos trihídricos con epiclorohidrina hasta los productos de reacción que tienen al menos dos unidades de clorohidrina. A manera de ejemplo, como alcoholes polihídricos se usa glicerina, glicerinas etoxiladas o propoxiladas, poliglicerinas con 2 hasta 15 unidades de glicerina en la molécula, así como poliglicerinas opcionalmente etoxiladas y/o propoxiladas. Son conocidos los reticuladores de este tipo, por ejemplo de la DE-A 29 16 356. Además, son adecuados los reticuladores que contienen grupos isocianato bloqueados, por ejemplo trimetilhexametilendiisocianato bloqueado con 2,2,3,6-tetrametilpiperidinona-4. Estos reticuladores son conocidos, por ejemplo, de la DE-A 40 28 285. Además, son adecuados los reticuladores que contienen unidades de aziridina a base de poliéteres o hidrocarburos sustituidos, por ejemplo 1,6-bis-N-aziridinohexano. De acuerdo con la presente solicitud pueden emplearse los reticuladores de manera individual o como mezclas de dos o más reticuladores.

35 Como reticuladores se prefieren particularmente epihalohidrinas, preferible epiclorohidrina, éteres de α,ω -bis-(clorohidrina)polialquilenglicol, α,ω -bis(epóxidos) de los éteres de polialquilenglicol y/o éteres de bisglicidilo de los polialquilenglicoles.

40 La reticulación de los polímeros, preferiblemente de las polialquilenaminas, de manera particularmente preferible polietilenaminas, con los reticuladores nombrados se efectúa de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la materia. En general, la reticulación se efectúa a una temperatura de 10 hasta 200 °C, preferiblemente 30 hasta 100 °C. La reacción se realiza usualmente a presión normal. Los tiempos de reacción dependen de las polialquilenaminas y reticuladores empleados. En general, la duración de la reacción es de 0,5 hasta 20 horas, preferiblemente 1 hasta 10 horas. El reticulador se adiciona en general en solución acuosa, de tal manera que la reacción se efectúe usualmente en solución acuosa. El producto obtenido puede aislarse o hacerse reaccionar directamente sin el paso de aislamiento en la carboxialquilación, lo cual se prefiere.

45 Los polímeros reticulados obtenidos después de la reticulación de los polímeros, preferible de las polialquilenaminas, contienen grupos libres amino que pueden hacerse reaccionar en la subsiguiente carboxialquilación.

50 La carboxialquilación se efectúa en general mediante reacción de los polímeros solubles en agua, opcionalmente reticulados de manera parcial, que contienen grupos amino, con un aldehído, preferentemente formaldehído, y un cianuro de metal alcalino, preferentemente cianuro de sodio. Sin embargo, también es posible emplear una cianohidrina de un aldehído y un cianuro de metal alcalino, por ejemplo nitrito de glicol, el cual surge por adición de cianuro de sodio al formaldehído.

Como componente A se prefiere emplear polietileniminas carboximetiladas. Estas se obtienen preferiblemente mediante carboximetilación de polietileniminas con formaldehído y cianuro de sodio.

5 La carboxialquilación de los compuestos solubles en agua, reticulados, que contienen grupos amino, se realiza preferentemente hasta que del 1 hasta 100% de los grupos NH en los polímeros que contienen grupos amino estén carboxilados. El aldehído y el cianuro de metal alcalino se emplean de manera particularmente preferida en una cantidad tal que del 50 hasta el 100% de los grupos NH en los polímeros que contienen grupos amino estén carboxilados. El grado de la carboximetilación realizada de manera preferida es usualmente de 60 hasta 100%, respecto de los grupos NH en el polímero.

10 En WO 97/40087 se divulgan métodos para la preparación de los polímeros solubles en agua, que contienen grupos amino, empleados preferiblemente como componente A, de manera particularmente preferida para la preparación de polietileniminas carboxialquiladas, de manera muy particularmente preferida para la preparación de polietileniminas carboximetiladas.

En una forma preferida de realización los polímeros solubles en agua o capaces de dispersarse en agua (componente A) se preparan mediante un método que comprende los siguientes pasos:

15 i) reticulación parcial de polialquilenamias, preferible polietileniminas, tal como se describen arriba, con reticuladores al menos bifuncionales, los cuales en calidad de grupos funcionales tienen una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina o isocianato o un átomo de halógeno;

y

20 ii) carboxialquilación de los compuestos reticulados que contienen grupos amino con un aldehído, preferiblemente formaldehído y un cianuro de metal alcalino, preferiblemente cianuro de sodio o con una cianohidrina.

paso i)

25 La reticulación de las polialquilenamias, preferible polietileniminas, con los reticuladores nombrados se efectúa según métodos conocidos para el experto en la materia. En general, la reticulación se efectúa a una temperatura de 10 hasta 200 °C, preferible 30 hasta 100 °C. La reacción se realiza usualmente a presión normal. Los tiempos de reacción dependen de las polialquilenamias y reticuladores empleados. En general, la duración de la reacción es de 0,5 hasta 20 horas, preferiblemente de 1 hasta 10 horas. El reticulador se adiciona en general en solución acuosa de tal modo que la reacción usualmente se efectúa en solución acuosa. El producto obtenido puede aislarse o puede reaccionar directamente, sin el paso de aislamiento, en la carboxialquilación, lo cual se prefiere. Los polímeros adecuados son los polímeros nombrados previamente.

30 Paso ii)

35 La carboxialquilación de los compuestos reticulados que contienen grupos amino se efectúa de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo tal como se divulga en la WO 97/40087. La carboxialquilación se realiza en una forma preferida de realización de tal manera que a una solución acuosa del polímero reticulado que contiene grupos amino se introducen, por ejemplo en el transcurso de 0,5 hasta 10 horas simultáneamente aldehído y cianuro de metal alcalino, en cuyo caso se prefiere un pequeño exceso de cianuro de metal alcalino en la mezcla de reacción. Se carga, por ejemplo, una pequeña cantidad de cianuro de metal alcalino en la mezcla de reacción, por ejemplo 2 hasta 10 % molar y a continuación se adiciona formaldehído y cianuro de metal alcalino en una proporción molar de aproximadamente 1 : 1, ya sea separadamente o como una mezcla. Por mol de grupos NH en el polímero reticulado que contiene grupos amino reacciona un mol de aldehído y un mol de cianuro de metal alcalino. Si se pretende un grado de carboxialquilación más bajo, entonces puede emplearse, respecto de un mol de grupos NH, un exceso molar de 0,01 hasta 1 mol de aldehído y 0,01 hasta 1 mol de cianuro de metal alcalino. La carboxialquilación puede realizarse de manera continua o discontinua o semicontinua. Otras condiciones de proceso de la carboxialquilación se divulgan en WO 97/40087.

45 Las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención pueden contener, además del componente A y agua, otros componentes B hasta G.

Componente B

50 Las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención contienen 0,01 hasta 80 % en peso, preferible 0,01 hasta 30 % en peso, particularmente preferible 0,01 hasta 20 % en peso, muy particularmente preferible 0,01 hasta 5 % en peso de al menos un surfactante, seleccionado del grupo compuesto de surfactantes aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos, en calidad de componente B.

Surfactantes aniónicos adecuados son, por ejemplo, sulfatos de alcohol graso de alcoholes grasos con 8 hasta 22, preferiblemente 8 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo sulfatos de alcohol de C₉-C₁₁, sulfatos de alcohol de C₁₂-C₁₃, sulfatos de alcohol de C₁₄-C₁₈ como sulfato de laurilo, sulfato de cetilo, sulfato de miristilo, sulfato de palmitilo, sulfato de estearilo o sulfato de alcohol graso de sebo.

5 Otros surfactantes aniónicos adecuados son alcoholes de C₈-C₂₂ sulfatados etoxilados (sulfatos de éteres de alquilo), o bien sus sales solubles. Se preparan compuestos de este tipo, por ejemplo, alcoxilando primero un alcohol de C₈₋₂₂, preferiblemente un alcohol de C₁₀₋₁₈, por ejemplo un alcohol graso y sulfatando a continuación el producto de la alcoxilación. Para la alcoxilación se usa preferiblemente óxido de etileno, en cuyo caso por mol de alcohol graso se emplean de 2 hasta 50, preferible de 2 hasta 30 mol de óxido de etileno. La alcoxilación de los alcoholes también puede realizarse, sin embargo, con óxido de propileno solo y opcionalmente con óxido de butileno. Además, son adecuados aquellos alcoholes de C₈₋₂₂ alcoxilados que contienen óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de etileno y óxido de butileno. Los alcoholes de C₈₋₂₂ alcoxilados pueden contener las unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno en forma de bloques o en distribución aleatoria.

15 Otros surfactantes aniónicos adecuados son sulfonatos de alcano tales como sulfonatos de alcano de C₈-C₂₄, preferiblemente sulfonatos de alcano de C₁₀-C₁₈ así como jabones como las sales de Na y K de ácidos carboxílicos de C₈-C₂₄.

Otros surfactantes aniónicos adecuados son sulfonatos de alquilbenceno lineales de C₈-C₂₀ (LAS), preferiblemente sulfonatos de alquilbenceno y de alquiltolueno lineales de C₉-C₁₃.

20 Además son adecuados como surfactantes aniónicos los sulfonatos y disulfonatos de olefina de C₈-C₂₄, los cuales también pueden representar mezclas de sulfonatos o disulfonatos de alqueno y de hidroxialcano, sulfonatos de ésteres alquílicos, ácidos policarboxílicos sulfonados, sulfonatos de alquilglicerina, sulfonatos de ésteres de glicerina y ácido graso, sulfatos de éter poliglicólico y alquilfenol, sulfonatos de parafina con 20 hasta 50 átomos de C (a base de parafina, o mezclas de parafina, obtenida de fuentes naturales), fosfatos de alquilo, isetionatos de acilo, tauratos de acilo, tauratos de acilometilo, ácidos alquilosuccínico, ácidos alqueniilsuccínicos o sus semiésteres o semiamidas, sus ácidos alquilsulfosuccínicos o sus amidas, mono- y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, acilsarcosinatos, alquilpoliglicósidos sulfatados, alquilpoliglicolcarboxilatos así como hidropolialquilsarcosinatos.

Surfactantes aniónicos adecuados son además fosfatos de alquilo.

30 Los surfactantes aniónicos pueden adicionarse a las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención en forma de sales. Sales adecuadas son sales de metal alcalino como sales de sodio, potasio, litio y amonio como sales hidroxietilamonio, di(hidroxietil)amonio y tri(hidroxietil)amonio.

Los surfactantes aniónicos pueden emplearse individualmente o en combinación de diferentes surfactantes aniónicos así como en mezcla con los otros surfactantes nombrados. Pueden usarse surfactantes aniónicos de solo una clase, por ejemplo solo sulfatos de alcohol graso o solo sulfonatos de alquilbenceno, pero también mezclas de distintas clases, por ejemplo una mezcla de sulfatos de alcohol graso y sulfonatos de alquilbenceno.

35 Los surfactantes aniónicos preferidos son sulfatos de éter alquílico, sulfatos de alquilo y fosfatos de alquilo.

40 Como surfactantes no iónicos son adecuados, por ejemplo, alcoholes alcoxilados de C₈-C₂₂ tales como los alcoxilados de alcohol graso o los alcoxilados de oxoalcoholes. La alcoxilación puede realizarse con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Como surfactantes pueden emplearse aquí todos los alcoholes alcoxilados que contienen adicionadas al menos dos moléculas de un óxido de alquileo arriba mencionado. Aquí también se consideran copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de butileno y/u óxido de propileno o productos de adición que contienen los óxidos de alquileo nombrados en distribución aleatoria. Por mol de alcohol se usan de 2 hasta 50, preferible de 3 hasta 20 mol de al menos un óxido de alquileo. Preferiblemente se emplea óxido de etileno como óxido de alquileo. Los alcoholes tienen preferiblemente 10 hasta 18 átomos de carbono.

45 Otra clase de surfactantes no iónicos adecuados son los etoxilados de alquilfenol con cadenas de alquilo de C₆-C₁₄ y 5 hasta 30 mol de unidades de óxido de etileno.

Otra clase de surfactantes no iónicos son alquilpoliglicósidos con 8 hasta 22, preferible 10 hasta 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo. Estos compuestos contienen la mayoría de las veces 1 hasta 20, preferible 1,1 hasta 5 unidades de glucósido. Otra clase de surfactantes no iónicos son N-alquilglucamidas.

50 Como surfactantes no iónicos son adecuados, además, los alcoxilados de alquilamina o los etoxilados de alquilamida.

Las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención con 3 hasta 12 mol de óxido de etileno contienen preferiblemente alcoholes etoxilados de C₁₀-C₁₆, particularmente preferible alcoholes grasos etoxilados. Además, se prefieren alquilpoliglucósidos, alcoxilados de alquilamina y etoxilados de amida.

5 Pueden emplearse surfactantes no iónicos individuales o una combinación de diferentes surfactantes no iónicos o una mezcla con otros surfactantes nombrados. Preferiblemente se emplean alcoholes alcoxilados de C₈-C₂₂ solos.

10 Ejemplos típicos de surfactantes anfóteros son alquilbetainas, alquilamidobetainas, aminopropionatos, aminoglicinatos o compuestos anfóteros de imidazolio. Ejemplos preferidos son cocoanfocarboxipropionato, ácido cocoamidocarboxipropiónico, cocoanfocarboxiglicinato y cocoanfoacetato. Surfactantes catiónicos adecuados son sales de amonio cuaternarias, sustituidas o no sustituidas, de cadena recta o ramificadas, por ejemplo haluros de dialquil(C₈₋₆)dimetilamonio, haluros de dialcoxidimetilamonio o sales de imidazolio con residuo de alquilo de cadena larga.

15 Muy particularmente se prefiere emplear como componente B surfactantes aniónicos, surfactantes no iónicos o combinaciones de surfactantes aniónicos y no iónicos. Muy particularmente se prefiere el componente B seleccionado de sulfatos de alcohol graso, sulfatos de éteres alquílicos, alcoxilados de alcohol graso y mezclas de los mismos.

Componente C

El solvente orgánico soluble en agua (componente C) se emplea en general en una cantidad de 0 hasta 50 % en peso, preferible de 0,1 hasta 30 % en peso, particularmente preferible de 0,5 hasta 15 % en peso, muy particularmente preferible de 1 hasta 10 % en peso en las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención.

20 Solventes orgánicos, solubles en agua, adecuados son alcoholes de C₁-C₆ y/o alcoholes de éter, en cuyo caso se prefieren mezclas de diferentes alcoholes y/o alcoholes de éter.

25 Alcoholes adecuados son etanol, isopropanol y n-propanol. Además, son adecuados etilenglicol, propilenglicol y glicerina. Alcoholes de éter adecuados son alcoholes de éter con hasta 10 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éteres de mono-ter-butilo de propilenglicol y éter monoetilico de propilenglicol. Particularmente se prefieren éter monobutílico de etilenglicol y éter monobutílico de propilenglicol. Muy particularmente se prefiere el componente C seleccionado de etanol, isopropanol, n-propanol, éteres monobutílicos de etilenglicol, éteres monobutílicos de propilenglicol y mezclas de dos o más de los solventes orgánicos, solubles en agua, nombrados.

30 Si se emplean alcohol y alcohol de éter en la mezcla. La proporción de peso entre el alcohol y el alcohol de éter es preferiblemente de 1 a 2 hasta 4 a 1. En mezclas de dos alcoholes de éter diferentes, preferiblemente éter monobutílico de etilenglicol y éter monobutílico de propilenglicol, la proporción de peso es preferiblemente de 1 a 6 hasta 6 a 1, particularmente preferible de 1 a 5 hasta 5 a 1, muy particularmente preferible de 4 a 1, en cuyo caso preferiblemente el contenido del alcohol de éter con menos átomos de carbono es el mayor de los dos.

Componentes D y E

35 Amoníaco y/o al menos una alcanolamina (componente D) se emplea en un contenido de, en general, 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 3 % en peso, particularmente preferible 0,02 hasta 1 % en peso, muy particularmente preferible 0,05 hasta 0,5 % en peso.

40 Como componente D se emplean preferiblemente amoníaco y/o alcanolaminas que contienen 1 hasta 9 átomos de carbono en la molécula. Se prefieren como alcanolaminas las etanolaminas, particularmente preferible la monoetanolamina.

45 Además del amoníaco y/o de la, al menos una, alcanolamina o en lugar del amoníaco y/o de la, al menos una, alcanolamina, las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención contienen al menos un ácido carboxílico y/o ácido sulfónico y/o ácido inorgánico. Ácidos carboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos que contienen 1 hasta 6 átomos de carbono, en cuyo caso puede tratarse de ácidos mono-, di- o policarboxílicos. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácido fórmico, ácido acético, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido succínico y ácido adípico, preferible ácido acético, ácido cítrico y ácido láctico, muy particularmente preferible ácido acético y ácido cítrico. Ejemplos de ácidos sulfónicos adecuados son ácido amidosulfónico y ácido metanosulfónico, preferible ácido amidosulfónico. Ejemplos de ácidos inorgánicos adecuados son ácido clorhídrico y ácido fosfórico.

50 El ácido carboxílico y/o ácido sulfónico y/o ácido inorgánico (al menos uno) (componente E) se emplea en un contenido de, en general, 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 5 % en peso, particularmente preferible 0,02 hasta 3 % en peso, muy particularmente preferible 0,05 hasta 1 % en peso.

Componente F

El builder (reforzador de detergente) se emplea en un contenido de, en general 0 hasta 10 % en peso, preferiblemente 0,1 hasta 5 % en peso, particularmente preferible de 0,1 hasta 3 % en peso.

Entre los builder se cuentan los (co)builder inorgánicos y los orgánicos.

- 5 Como builder inorgánicos son adecuados todos los builder inorgánicos usuales, tales como aluminosilicatos, silicatos, carbonatos, fosfatos y fosfonatos.

Builder inorgánicos adecuados son conocidos por el experto en la materia y se divulgan, por ejemplo, en DE-A 101 60 993.

- 10 Como (co)builder ((co)reforzadores de detergente) pueden emplearse policarboxilatos, por ejemplo. Además, son adecuadas las sales de ácidos fosfónicos y los policarboxilatos oligoméricos o poliméricos. Además, son adecuados los co- y ter-polímeros de ácidos dicarboxílicos insaturados de C₄-C₈ con monómeros monoetilénicamente insaturados, los cuales pueden modificarse adicionalmente, así como ácidos poliglicólicos, ácidos poliamidocarboxílicos y ácidos poliamidocarboxílicos modificados, ácido poliaspártico o co-condensados del ácido aspártico con otros aminoácidos, ácidos mono- o di-carboxílicos de C₄-C₂₅ y/o mono- o diaminas de C₄-C₂₅,
15 productos de condensación del ácido cítrico con ácidos hidropolicarboxílicos o compuestos polihidroxiolo con masas molares, en general, de hasta 10000, preferible hasta 5000.

En DE-A 101 60 993 se nombran (co)builder orgánicos, por ejemplo.

Además, como componente G, las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención pueden comprender junto a los componentes A hasta F otros adyuvantes y aditivos.

20 Componente G

Los otros adyuvantes y aditivos pueden estar presentes en una cantidad de 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 3 % en peso en las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención.

- 25 Adyuvantes y aditivos adecuados comprenden todos los adyuvantes y aditivos empleados usualmente en los productos para tratamiento limpieza de superficies duras, preferiblemente colorantes, aceites de perfumes, reguladores de pH, por ejemplo NaOH, preservativos, formadores de complejos para iones de metal alcalino, enzimas, sistemas de blanqueamiento, polímeros para "soil-release" (desprendimiento de mugre), reforzadores de espuma, amortiguadores de espuma o inhibidores de espuma, biocidas, agentes anti-empañamiento y/o anticorrosivos, agentes de suspensión, materiales de carga, aumentadores de fluidez de origen inorgánico, desinfectantes, compuestos hidrotrópicos, antioxidantes, auxiliares de disolución, dispersantes, auxiliares de
30 procesamiento, solubilizantes, plastificantes y materiales antiestáticos.

En DE-A 101 60 993 se nombran adyuvantes y aditivos adecuados.

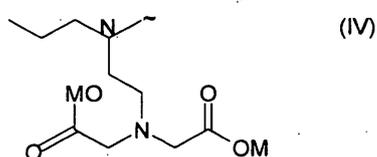
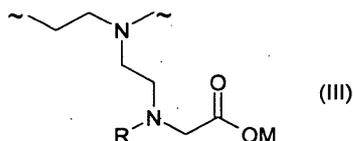
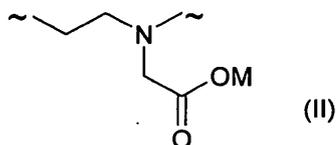
Las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención se preparan en general mezclando los componentes A hasta G, en tanto estén presentes en las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención, y agua. El experto en la materia conoce los métodos de mezcla adecuados.

- 35 Las formulaciones pueden usarse en todas aquellas partes donde sea deseable un mejor comportamiento del escurrimiento del agua y/o una disminución de la formación de depósitos de mugre y sal. Por ejemplo, las formulaciones pueden emplearse tanto como producto de pre- como de post-tratamiento de superficies duras, principalmente vidrio y cerámica o productos de limpieza como limpiadores de vidrio, limpiadores de pisos, limpiadores para todo propósito, limpiadores para baños, auxiliares de enjuague, productos para lavar platos a mano
40 o en máquina, limpiadores de máquinas, desengrasantes de metales, limpiadores alcalinos, limpiadores ácidos, desengrasantes de inyectores, limpiadores de lecherías, etc. Preferiblemente se emplean las formulaciones como productos de pre- o post-tratamiento de superficies duras, principalmente vidrio y cerámica o como productos de limpieza tales como limpiadores de vidrios, limpiadores de pisos, limpiadores para todo propósito y limpiadores para el baño.

- 45 Otro objeto de la presente solicitud son formulaciones para tratar superficies duras, las cuales contienen

a) 0,05 hasta 20 % en peso, preferible 0,1 hasta 5 % en peso de al menos un polímero como componente A que contiene una o varias unidades de repetición de la fórmula (II), una o varias unidades de repetición de la fórmula (III)

y una o varias unidades de repetición de la fórmula (IV), así como opcionalmente otras unidades de acuerdo con la fórmula (VI).



5

Allí

R significa hidrógeno o un residuo orgánico cualquiera, sustituido o no sustituido, preferible H o residuos a base de etilenimina como $-(CH_2CH_2NR^*)_n-H$

10 R* significa hidrógeno o $-CH_2-CO_2M$

M significa hidrógeno o un catión de metal, en cuyo caso los cationes de metal adecuados son cationes de metal alcalino, preferible iones de sodio o de potasio, o cationes de metal alcalino-térreo,

15 n significa el número de las unidades de repetición dependiendo del promedio en peso del peso molecular del polímero, en cuyo caso se emplean polialquilenpoliamidas, preferiblemente polialquilenpoliaminas, para la preparación del componente A, las cuales se reticulan parcialmente con reticuladores al menos bifuncionales que en calidad de grupos funcionales tienen una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina o isocianato o un átomo de halógeno;

20 b) 0,01 hasta 30 % en peso, preferible 0,01 hasta 20 % en peso, particularmente preferible 0,01 hasta 5 % en peso de al menos un surfactante seleccionado del grupo que se compone de surfactantes no iónicos, aniónicos, anfóteros y catiónicos, como componente B;

c) 0 hasta 50 % en peso, preferible 0,1 hasta 30 % en peso, particularmente preferible 0,5 hasta 15 % en peso, muy particularmente preferible 1 hasta 10 % en peso de al menos un solvente orgánico soluble en agua como componente C;

25 d) 0 hasta 3 % en peso, preferible 0,02 hasta 1 % en peso, particularmente preferible 0,05 hasta 0,5 % en peso de amoníaco y/o de al menos una alcanolamina, como componente D;

e) 0,01 hasta 5 % en peso, preferible 0,02 hasta 3 % en peso, particularmente preferible 0,05 hasta 1 % en peso de al menos un ácido carboxílico y/o ácido sulfónico y/o ácido inorgánico como componente E;

f) 0 hasta 10 % en peso, preferible 0,1 hasta 5 % en peso, particularmente preferible 0,1 hasta 3 % en peso al menos un builder como componente F;

g) 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 3 % en peso de otros adyuvantes y aditivos, como componente G; y

h) agua,

5 de modo que la cantidad total de los componentes A hasta G y agua da como resultado 100 % en peso.

El valor de pH de las formulaciones utilizadas de acuerdo con la invención depende de los componentes empleados en las formulaciones y de sus cantidades. En general, el valor del pH en las formulaciones es de 1 hasta 14, preferible de 1 hasta 8, particularmente preferible de 1 hasta 6.

10 Las formulaciones de acuerdo con la invención son adecuadas para tratar superficies duras, en cuyo caso puede mejorar el comportamiento de escurrimiento de agua sobre las superficies duras y puede disminuirse la formación de depósitos de mugre y de sal sobre las superficies duras tratadas.

Componentes A, B, C, D, E, F y G adecuados son los componentes A hasta G previamente nombrados como adecuados.

15 Las formulaciones de acuerdo con la invención son adecuadas para el pre- y el post-tratamiento de superficies duras antes o después de la limpieza, así como para el tratamiento durante la limpieza. Además, el tratamiento de las superficies duras con las formulaciones de la invención puede efectuarse independientemente del procedimiento de limpieza.

Superficies duras adecuadas y superficies duras preferidas son las ya nombradas previamente.

20 De esta manera, las formulaciones de acuerdo con la invención pueden emplearse como productos para el pre-tratamiento y para el post-tratamiento de superficies duras, principalmente vidrio y cerámica, o como producto de limpieza para limpiadores de vidrio, limpiadores de pisos, limpiadores para todo propósito, limpiadores de baños, auxiliares de enjuague, productos para lavar platos a mano o en máquina, limpiadores de máquinas, limpiadores a alta presión, limpiadores alcalinos, limpiadores ácidos, limpiadores de inyectores, limpiadores para lechería, etc. Preferiblemente, las formulaciones de acuerdo con la invención se emplean como productos de pre-tratamiento o
25 post-tratamiento de superficies duras, principalmente vidrio y cerámica, o como producto de limpieza tal como limpiador de vidrio, limpiador de pisos, limpiador para todo propósito y limpiador de baños.

De manera correspondiente a su propósito de empleo, las formulaciones de acuerdo con la invención preferiblemente no tienen óxido de metal y/o sales de metal.

30 Otro objeto de la presente solicitud es un método para el tratamiento de superficies duras, en cuyo caso las superficies duras se ponen en contacto con la formulación de acuerdo con la invención.

Formulaciones y superficies duras adecuadas ya se nombraron previamente. La "puesta en contacto" se efectúa en general enjuagando, sumergiendo, aspergiendo o frotando o mediante otros métodos conocidos para el experto en la materia. La "puesta en contacto" puede efectuarse tanto como pre-tratamiento como post-tratamiento, antes o después de una limpieza, durante la limpieza o independientemente de una limpieza.

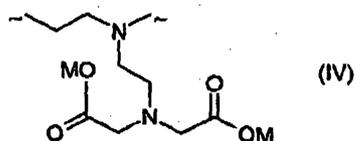
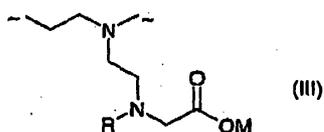
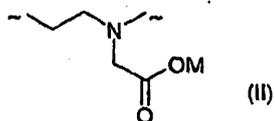
35 Otro objeto de la presente solicitud es la utilización de las formulaciones de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficies duras. Las formulaciones de acuerdo con la invención son principalmente adecuadas debido a sus propiedades, más precisamente a un mejoramiento del comportamiento del escurrimiento del agua y a una reducción de la formación de depósitos de mugre y de sal sobre las superficies tratadas con las formulaciones de acuerdo con la invención, de manera sobresaliente para este propósito de uso.

40 La preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención se efectúa en general mezclando los componentes A hasta G, en tanto están presentes en las formulaciones de acuerdo con la invención, y agua. Para el experto en la materia son conocidos los métodos de mezcla.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de formulaciones que contienen

- 5 a) al menos un polímero como componente A que contiene una o varias unidades de repetición de la fórmula (II), una o varias unidades de repetición de la fórmula (III) y una o varias unidades de repetición de la fórmula (IV), y opcionalmente otras unidades según la fórmula (VI)



10 allí

R significa hidrógeno o un residuo orgánico cualquiera sustituido o no sustituido,

M significa hidrógeno o un catión de metal

y agua;

- 15 para el tratamiento de superficies duras como medio para el mejoramiento del comportamiento del escurrimiento del agua desde las superficies duras tratadas y para la reducción de los depósitos de mugre y de sal sobre las superficies duras tratadas, en cuyo caso para la preparación del componente A se emplean polialquilenpoliamidas, preferiblemente polialquilenpoliaminas, las cuales se reticulán parcialmente con reticuladores al menos bifuncionales que tienen como grupos funcionales una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina o isocianato o un átomo de halógeno.

20 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque las formulaciones contienen los siguientes componentes:

- a) al menos un compuesto soluble en agua o capaz de dispersarse en agua según la reivindicación 1 como componente A;
- 25 b) al menos un surfactante seleccionado del grupo que se compone de surfactantes aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos, como componente B;
- c) opcionalmente al menos un solvente orgánico soluble en agua, como componente C;
- d) opcionalmente amoníaco y/o al menos una alcanolamina, como componente D;
- e) opcionalmente al menos un ácido carboxílico y/o ácido sulfónico y/o ácido inorgánico, como componente E;

- f) opcionalmente al menos un builder o reforzador de detergente, como componente F;
- g) opcionalmente otros adyuvantes y aditivos, como componente G; y
- h) agua.

5 **3.** Utilización según la reivindicación 2, caracterizada porque las formulaciones contienen los siguientes componentes:

a) 0,01 hasta 40 % en peso, preferible 0,05 hasta 20 % en peso, particularmente preferible 0,1 hasta 5 % en peso del componente A;

b) 0,01 hasta 80 % en peso, preferible 0,01 hasta 30 % en peso, particularmente preferible 0,01 hasta 20 % en peso, muy particularmente preferible 0,01 hasta 5 % en peso del componente B;

10 c) 0 hasta 50 % en peso, preferible 0,1 hasta 30 % en peso, particularmente preferible 0,5 hasta 15 % en peso, muy particularmente preferible 1 hasta 10 % en peso del componente C;

d) 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 3 % en peso, preferible 0,02 hasta 1 % en peso, particularmente preferible 0,05 hasta 0,5 % en peso del componente D;

15 e) 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 5 % en peso, particularmente preferible 0,02 hasta 3 % en peso, muy particularmente preferible 0,05 hasta 1 % en peso del componente E;

f) 0 hasta 10 % en peso, preferible 0,1 hasta 5 % en peso, particularmente preferible 0,1 hasta 3 % en peso del componente F;

g) 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 3 % en peso del componente G; y

h) agua,

20 de tal manera que la cantidad total de los componentes A hasta G y agua de cómo resultado 100 % en peso.

4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada porque el promedio en peso del peso molecular del polímero (componente A) es de 200 hasta 10.000.000 g/mol.

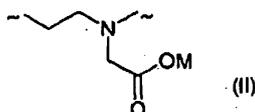
5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada porque el componente B se selecciona de sulfatos de alcohol graso, sulfatos de éter de alquilo, alcoxilados de alcohol graso y mezclas de los mismos.

25 **6.** Utilización según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada porque el componente C se selecciona de etanol, isopropanol, n-propanol, éteres monobutílicos de etilenglicol, éteres monobutílicos de propilenglicol y mezclas de dos o más de los solventes orgánicos solubles en agua nombrados.

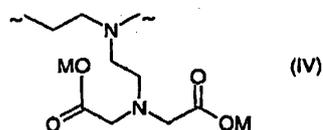
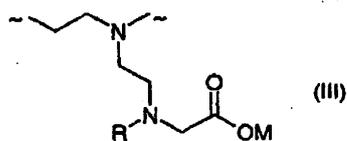
7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada porque el componente D es amoníaco y/o monoetanolamina y/o el componente E es ácido acético, ácido cítrico, ácido láctico o ácido amidosulfónico.

30 **8.** Formulaciones para el tratamiento de superficies duras, que contienen

a) 0,05 hasta 20 % en peso, preferible 0,1 hasta 5 % en peso de al menos un polímero como componente A, el cual contiene una o varias unidades de repetición de la fórmula (II), una o varias unidades de repetición de la fórmula (III) y una o varias unidades de repetición de la fórmula (IV), así como opcionalmente otras unidades de acuerdo con la fórmula (VI),



35



allí

5 R significa hidrógeno o un residuo orgánico cualquiera, sustituido o no sustituido,

M significa hidrógeno o un catión de metal; en cuyo caso para la preparación del componente A se emplean polialquilenpoliamidas, preferiblemente polialquilenpoliaminas, las cuales se reticulan con reticuladores al menos bifuncionales que como grupos funcionales tienen una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina o isocianato o un átomo de halógeno;

10 b) 0,01 hasta 30 % en peso, preferible 0,01 hasta 20 % en peso, particularmente preferible 0,01 hasta 5 % en peso de al menos un surfactante seleccionado del grupo que se compone de surfactantes aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos, como componente B;

c) 0 hasta 50 % en peso, preferible 0,1 hasta 30 % en peso, preferible 0,5 hasta 15 % en peso, particularmente preferible 1 hasta 10 % en peso de al menos un solvente orgánico soluble en agua, como componente C;

15 d) 0 hasta 3 % en peso, preferible 0,02 hasta 1 % en peso, particularmente preferible 0,05 hasta 0,5 % en peso de amoniaco y/o al menos de una alcanolamina, como componente D;

e) 0,01 hasta 5 % en peso, preferible 0,02 hasta 3 % en peso, particularmente preferible 0,05 hasta 1 % en peso de al menos un ácido carboxílico y/o un ácido sulfónico y/o un ácido inorgánico, como componente E;

20 f) 0 hasta 10 % en peso, preferible 0,1 hasta 5 % en peso, particularmente preferible 0,1 hasta 3 % en peso de al menos un builder (reforzador de detergente), como componente F;

g) 0 hasta 5 % en peso, preferible 0,01 hasta 3 % en peso de otros adyuvantes y aditivos, como componente G; y

h) agua,

de tal modo que la cantidad total de los componentes A hasta G y agua de cómo resultado 100 % en peso.

25 **9.** Formulación según la reivindicación 8 caracterizada porque el promedio en peso del peso molecular del polímero (componente A) es de 200 hasta 10.000.000 g/mol.

10. Utilización de formulaciones según la reivindicación 8 o 9 para el tratamiento de superficies duras.