

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 588**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08156229 .0**
96 Fecha de presentación: **15.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2014755**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **Método para lavar vajilla**

30 Prioridad:
29.05.2007 EP 07109087
29.06.2007 EP 07111413

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.07.2012

73 Titular/es:
The Procter & Gamble Company
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US

72 Inventor/es:
Schütz, Tristan;
Grindell, Stephen Michael;
Hulskotter, Frank;
Danziger, James Lee;
Gomez Ruiz, Maria Angeles;
Goodall, Kevin y
Delduca, Valerio

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 384 588 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

Método para lavar vajilla

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para lavar vajilla con una composición detergente líquida que comprende un polímero con injertos anfifílicos para proporcionar una limpieza mejorada de la grasa horneada en superficies de platos y mejorar el perfil de jabonaduras.

Antecedentes de la invención

10 La limpieza de grasa con detergentes líquidos representa un problema continuo para los consumidores. Los consumidores que utilizan detergente líquido como composición detergente líquida para lavado de vajillas de acción suave tienden a lavar los objetos grasos difíciles de limpiar al final del fregado, una vez que se han limpiado los objetos más sencillos de fregar, como los vasos y la cubertería. Las composiciones detergentes líquidas para lavado de vajillas de acción suave requieren un elevado perfil de jabonaduras a la vez que de limpieza de la grasa.

15 Se ha descubierto sorprendente que el método de la presente invención es muy eficaz para eliminar la grasa y en particular la capa de grasa horneada más difícil de retirar. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que esta grasa horneada se caracteriza por una mayor hidrofobicidad. La retirada de esta grasa horneada necesita por tanto tensioactivos con fuertes propiedades hidrófobas para penetrar y fluidificar eficazmente la capa de grasa y/o necesita un nivel muy alto de tensioactivos totales.

20 Sin embargo, el uso de niveles significativos de estos tensioactivos fuertemente hidrófobos conlleva los inconvenientes de actuar por sí mismo como suciedad y, por tanto, monopolizar el resto de tensioactivos de la composición. De este modo, se reduce la eficacia de la composición respecto de la limpieza básica de la grasa normal. Se ha descubierto también que la introducción de niveles significativos de tensioactivos hidrófobos produce una inestabilidad de fase y la supresión de jabonaduras, lo que limita su uso en las composiciones para lavado de vajillas.

25 Se ha descubierto además que la ruta alternativa de niveles extremadamente elevados de tensioactivo total da lugar a problemas de estabilidad de fase, incluso si se minimiza la presencia de tensioactivos hidrófobos. Los niveles elevados de tensioactivo total se encuentran de forma típica en los líquidos para lavado de vajillas más concentrados. Se ha descubierto que la adición del polímero con injertos anfifílicos de la presente invención permite que el nivel total de tensioactivo se mantenga o incluso se reduzca manteniendo al mismo tiempo o incluso mejorando el comportamiento ante la grasa.

30 Además, se ha descubierto que el polímero con injertos anfifílicos de la presente invención mejora el perfil de jabonaduras de la composición detergente líquida para lavado de vajillas de acción suave a utilizar en el método de la presente invención. Incrementa la capacidad de limpieza de las jabonaduras, especialmente en agua blanda.

Por tanto, la presente invención enseña un método para lavar platos con una composición detergente líquida que comprende un polímero con injertos anfifílicos específicos.

Sumario de la invención

35 La presente solicitud se refiere a un método para limpiar vajilla con una composición detergente líquida que comprende un polímero con injertos anfifílicos, y un polímero de polietilimina alcoxilado según la reivindicación 1.

Descripción detallada de la invención

40 El método para limpiar vajillas de la presente invención proporciona sorprendentemente una limpieza de grasa mejorada, especialmente de la grasa horneada, manteniendo al mismo tiempo niveles aceptables de cantidad total de dicha limpieza y un perfil de jabonaduras mejorado en una composición detergente líquida para lavado de vajillas.

En la presente memoria “grasa” significa materiales que comprenden al menos en parte (es decir, al menos 0,5% en peso de la grasa) grasas y aceites saturados e insaturados, preferiblemente aceites y grasas derivados de fuentes animales tales como ternera y/o pollo.

45 En la presente memoria “grasa horneada” significa materiales que comprenden grasa expuesta a temperaturas crecientes en un horno convencional, horno de convección, horno rustidor, microondas, calentamiento en un fuego de cocina mediante una sartén, wok, asador, plancha eléctrica u otro dispositivo conocido para cocinar utilizado para calentar los alimentos durante el cocinado.

50 En la presente memoria “perfil de jabonaduras” significa la cantidad de formación de jabonaduras (alta o baja) y la persistencia de la formación de jabonaduras (mantenida o prevención) durante todo el proceso de lavado resultante del uso de la composición detergente líquida de la presente composición. Las composiciones detergentes líquidas para lavado de vajillas requieren una elevada formación de jabonaduras y mantener las jabonaduras. Esto es especialmente

5 importante con respecto a las composiciones detergentes líquidas para lavado de vajillas ya que el consumidor utiliza la elevada formación de jabonaduras como indicador del rendimiento de la composición detergente. Además, el consumidor de una composición detergente líquida para lavado de vajillas también utiliza el perfil de formación de jabonaduras como indicación de que la solución de lavado sigue conteniendo ingredientes detergentes activos. El consumidor habitualmente renueva la solución de lavado cuando la formación de jabonaduras disminuye. De este modo, el consumidor tenderá a sustituir una formulación de composición detergente líquida para lavado de vajillas con una baja formación de jabonaduras más frecuentemente de lo que es necesario debido al bajo nivel de formación de jabonaduras.

10 En la presente memoria “vajilla” significa una superficie como platos, vasos, cacerolas, sartenes, fuentes de horneado y cubertería fabricados en cerámica, porcelana, metal, vidrio, plástico (polietileno, polipropileno, poliestireno, etc.) y madera.

En la presente memoria “composición detergente para el lavado de vajillas líquida de acción suave” se refiere a aquellas composiciones que son utilizadas para el lavado de vajillas manual (es decir a mano). Dichas composiciones son por lo general de naturaleza de alta formación de jabonaduras o espuma.

15 En la presente memoria “limpieza” significa aplicación a una superficie con el objetivo de limpiar, y/o desinfectar.

El proceso de limpiar/tratar una vajilla

20 La presente invención se dirige a un proceso para limpiar una vajilla con una composición líquida de acción suave que comprende el polímero con injertos anfífilos y una polietilenimina alcoxilada según la reivindicación 1. Dicho proceso comprende las etapas de aplicar dicha composición sobre dicha vajilla, de forma típica en forma pura o diluida y aclarar o dejar dicha composición secar sobre dicha superficie sin aclarar dicha superficie.

25 El término “en su forma pura”, significa en la presente memoria que dicha composición líquida se aplica directamente sobre la superficie a tratar sin que el usuario lleve a cabo ninguna dilución (inmediatamente) antes de la aplicación. El término “forma diluida” significa en la presente memoria que el usuario diluye dicha composición líquida con un disolvente adecuado, agua de forma típica. El término “aclarado”, significa en la presente memoria poner en contacto la vajilla limpiada con el proceso según la presente invención con cantidades sustanciales del disolvente apropiado, de forma típica agua, directamente después de la etapa de aplicar la composición líquida de la presente memoria sobre dicha vajilla. El término “cantidades sustanciales”, significa en la presente memoria habitualmente de 5 a 20 litros.

30 En una realización de la presente invención, la composición de la presente memoria se puede aplicar en su forma diluida. Los platos manchados se ponen en contacto con una cantidad eficaz, de forma típica de 0,5 ml a 20 ml (para 25 platos tratados), preferiblemente de 3 ml a 10 ml, de la composición detergente líquida de la presente invención diluida en agua. La cantidad real de composición detergente líquida utilizada dependerá del juicio del usuario y de forma típica dependerá de factores tales como la formulación del producto de la composición, incluyendo la concentración de ingredientes activos en la composición, el número de platos manchados que se desea limpiar, el grado de suciedad de los platos y similares. La formulación del producto en particular, a su vez, dependerá de varios factores, tales como el mercado de destino (es decir, Europa, Japón, etc.) del producto de la composición. Ejemplos adecuados se presentan a continuación en la Tabla A.

35 Por lo general, de 0,01 ml a 150 ml, preferiblemente de 3 ml a 40 ml de una composición detergente líquida de la invención se combinan con de 2000 ml a 20000 ml, de forma más típica de 5000 ml a 15000 ml de agua en un fregadero que tiene una capacidad volumétrica en el intervalo de 1000 ml a 20000 ml, de forma más típica de 5000 ml a 15000 ml. Los platos manchados se sumergen en el fregadero que contiene las composiciones diluidas y la superficie manchada del plato se pone en contacto con una bayeta, esponja, o artículo similar para limpiar estos. El trapo, esponja, o artículo similar se puede sumergir en la mezcla de composición detergente y agua antes de ponerse en contacto con la superficie del plato y se pone en contacto de forma típica con la superficie del plato durante un período de tiempo que oscila de 1 a 10 segundos, aunque el tiempo real variará dependiendo de cada aplicación y usuario. El hecho de poner en contacto la bayeta, esponja o artículo similar con la superficie del plato va preferiblemente acompañado de un fregado simultáneo de la superficie del plato.

40 Otro método de la presente invención comprenderá la inmersión de los platos manchados en un baño de agua o ponerse bajo agua corriente sin nada de detergente líquido para lavado de vajillas. Un dispositivo para absorber detergente líquido para lavado de vajillas, tal como una esponja, se coloca directamente en una cantidad separada de composición líquida sin diluir para lavado de vajillas durante un período de tiempo que de forma típica oscila de 1 a 5 segundos. El dispositivo absorbente, y por consiguiente la composición de lavado de vajillas líquida sin diluir, es después puesto en contacto individualmente con la superficie de cada uno de los platos manchados para eliminar dicha suciedad. El dispositivo absorbente se pone de forma típica en contacto con cada superficie de los platos durante un período de tiempo que oscila de 1 a 10 segundos, aunque el tiempo real de aplicación dependerá de factores como el grado de suciedad del plato. La puesta en contacto del dispositivo absorbente con la superficie del plato va preferiblemente acompañada de un fregado simultáneo.

Composición líquida

5 La composición utilizada en el método según la presente invención se ha formulado en forma de una composición detergente líquida de acción suave para lavado de vajillas que comprende un polímero con injertos anfífilos y un polímero de polietilimina alcoxilado.

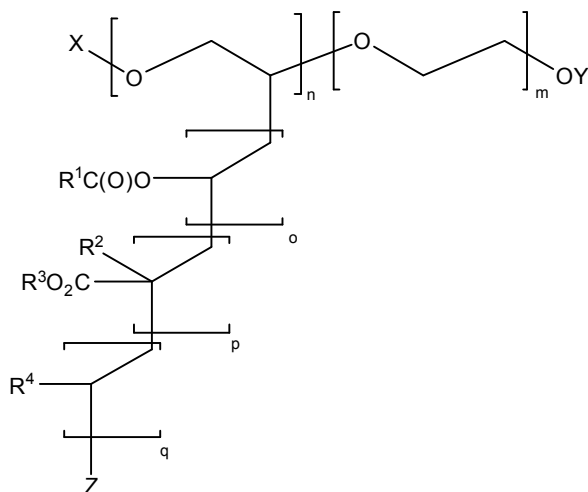
El polímero con injertos anfífilos de la presente invención

El polímero con injertos anfífilos de forma típica estará presente en la composición de la presente invención a un nivel de 0,01% en peso a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,1% en peso a 2,0% en peso, más preferiblemente de 0,2% a 1,5% en peso de la composición.

10 (i) El polímero de la presente memoria es un polímero aleatoriamente injertado con una cadena principal hidrófila y cadenas secundarias hidrófobas. De forma típica, la cadena principal hidrófila tiene menos de aproximadamente 70%, menos de aproximadamente 50%, o de aproximadamente 50% a aproximadamente 2%, o de aproximadamente 45% a aproximadamente 5%, o de aproximadamente 40% a aproximadamente 10% en peso del polímero. La cadena principal contiene monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácido C2-6 insaturado, éter, alcohol, aldehído, cetona o
 15 éster, unidad de azúcar, unidad de alcoxilo, anhídrido maleico y polialcohol saturado tal como glicerol, y una mezcla de los mismos. La cadena principal hidrófila puede contener ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido vinilacético, glucósido, óxido de alquileno, glicerol, o una mezcla de los mismos. El polímero puede contener una cadena principal de polialquileno tanto lineal como ramificada con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. La cadena principal de poli(óxido de alquileno) puede contener más de aproximadamente 80%, o de aproximadamente
 20 80% a aproximadamente 100%, o de aproximadamente 90% a aproximadamente 100% o de aproximadamente 95% a aproximadamente 100% en peso de óxido de etileno. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la cadena principal de poli(óxido de alquileno) tiene de forma típica de aproximadamente 400 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 1000 g/mol a aproximadamente 18.000 g/mol, o de aproximadamente 3000 g/mol a aproximadamente 13.500 g/mol, o de aproximadamente 4000 g/mol a aproximadamente 9000 g/mol. La cadena principal de polialquileno se puede ampliar mediante condensación con moléculas de conexión adecuadas, tales como ácidos dicarboxílicos y/o diisocianatos.

La cadena principal contiene una pluralidad de cadenas secundarias hidrófobas unidas a la anterior, seleccionadas de grupo alquilo C4-25; polipropileno; polibutileno; un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico C1-6 saturado; y/o un éster de alquilo C1-6 de ácido acrílico o ácido metacrílico, y una mezcla de los mismos. Las cadenas secundarias hidrófobas pueden contener, en peso de las cadenas secundarias hidrófilas, al menos aproximadamente 50% de acetato de vinilo, o de aproximadamente 50% a aproximadamente 100% de acetato de vinilo, o de aproximadamente
 30 70% a aproximadamente 100% de acetato de vinilo, o de aproximadamente 90% a aproximadamente 100% de acetato de vinilo. Las cadenas secundarias hidrófobas pueden contener, en peso de las cadenas secundarias hidrófilas, de aproximadamente 70% a aproximadamente 99,9% de acetato de vinilo, o de aproximadamente 90% a aproximadamente 99% de acetato de vinilo. Las cadenas secundarias hidrófobas pueden también contener, en peso de las cadenas secundarias hidrófilas, de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% de acrilato de butilo, o de aproximadamente 1% a aproximadamente 7% de acrilato de butilo, o de aproximadamente 2% a aproximadamente 5% de acrilato de butilo. Las cadenas secundarias hidrófobas pueden también contener un monómero de modificación, tal como estireno, N-vinilpirrolidona, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, acrilamida, ácido vinilacético y/o
 35 vinilformamida, especialmente estireno y/o N-vinilpirrolidona, a un nivel de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, o de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%, o de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 6%, o de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 4%, o de aproximadamente 1% a aproximadamente 3%, en peso de las cadenas secundarias hidrófobas.

El polímero puede formarse al injertar (a) poli(óxido de etileno); (b) un éster de vinilo derivado de ácido acético y/o ácido propiónico; y/o un éster alquílico C1-4 de un ácido acrílico o metacrílico; y (c) monómeros modificantes. El polímero
 45 puede tener la fórmula general:



- en donde X e Y son unidades de protección terminal independientemente seleccionadas de H o un alquilo C1-6; cada Z es una unidad de protección terminal independientemente seleccionada de H o un resto radical C (es decir, un fragmento que contiene carbono derivado del iniciador radicalario unido a la cadena en crecimiento como resultado del proceso de recombinación); cada R1 se selecciona, independientemente entre sí, de metilo y etilo; cada R2 se selecciona, independientemente entre sí, de H y metilo; cada R3 es independientemente un alquilo C1-4; y cada R4 se selecciona, independientemente entre sí, de pirrolidona y grupos fenilo. El Mw de la cadena principal de poli(óxido de etileno) es como se ha descrito anteriormente. El valor de m, n, o, p y q se ha seleccionado de forma que los grupos colgantes forman al menos 30%, al menos 50%, o de aproximadamente 50% a aproximadamente 98%, o de aproximadamente 55% a aproximadamente 95%, o de aproximadamente 60% a aproximadamente 90% del polímero, en peso. El polímero útil en la presente invención tiene de forma típica un Mw de aproximadamente 1000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol, o de aproximadamente 2500 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol, o de aproximadamente 7500 g/mol a aproximadamente 45.000 g/mol, o de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 34.000 g/mol.
- 5 (ii) Los polímeros injertados preferidos de la presente invención son polímeros de injerto anfífilos basados en poli(óxidos de alquileno) (A) soluble en agua con un injerto base y cadenas secundarias formadas mediante la polimerización de un componente de éster de vinilo (B), teniendo dichos polímeros una promedio de tres, preferiblemente un sitio de injerto por cada 50 unidades de óxido de alquileno y una masa molar media Mw de 3000 a 100 000.
- 10 Un material comprendido en esta definición, basado en un poli(óxido de etileno) con un peso molecular de 6000 (equivalente a 136 unidades de óxido de etileno), que contiene aproximadamente 3 partes en peso de unidades de acetato de vinilo por 1 parte en peso de poli(óxido de etileno), y que tiene por sí mismo un peso molecular de 24 000, está comercializado por BASF como Sokalan (Trade Mark) HP22.
- 15 Estos polímeros de injerto se pueden preparar polimerizando un componente de éster de vinilo (B) compuesto de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y, si se desea, otro monómero (B2) insaturado etilénicamente, en presencia de un poli(óxido de alquileno) (A) soluble en agua, un iniciador (C) formador de radicales libres y, si se desea, hasta 40% en peso, basado en la suma de componentes (A), (B) y (C), de un disolvente (D) orgánico, a una temperatura de polimerización promedio en la que el iniciador (C) tiene una semivida de descomposición de 40 min a 500 min, de modo que la fracción de monómero de injerto (B) y de iniciador (C) no transformados en la mezcla de reacción se mantiene constantemente en un defecto cuantitativo relativo al poli(óxido de alquileno) (A).
- 20 Los polímeros de injerto se caracterizan por su bajo grado de ramificación (grado de injerto). Tienen, en promedio, en base a la mezcla de reacción obtenida, no más de 1 sitio de injerto, preferiblemente no más de 0,6 sitios de injerto, más preferiblemente no más de 0,5 sitios de injerto y, más preferiblemente, no más de 0,4 sitios de injerto por 50 unidades de óxido de alquileno. Comprenden, en promedio, en base a la mezcla de reacción obtenida, preferiblemente al menos 0,05, en particular al menos 0,1 sitios de injerto por 50 unidades de óxido de alquileno. El grado de ramificación puede determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopía RMN 13C a partir de la integración de las señales derivadas de las posiciones de injerto y de los grupos CH2 - del poli(óxido de alquileno).
- 25 De conformidad con su bajo grado de ramificación, la relación molar de unidades de óxido de alquileno injertado a no injertado en los polímeros de injerto de la invención es de 0,002 a 0,05, preferiblemente de 0,002 a 0,035, más preferiblemente de 0,003 a 0,025 y, con máxima preferencia, de 0,004 a 0,02.
- 30 (iii) Más preferiblemente, los polímeros de injerto presentan una distribución de masa molecular estrecha, y por tanto, tienen una polidispersidad Mw/Mn generalmente de 3, preferiblemente 2,5 y más preferiblemente 2,3. Con máxima

preferencia, su polidispersividad M_w/M_n está en el intervalo de 1,5 a 2,2. La polidispersividad de los polímeros de injerto se puede determinar, por ejemplo, mediante cromatografía de filtración en gel usando como patrón un poli(metacrilato de metilo) de distribución estrecha.

5 El peso molecular promedio en peso medio M_w de los polímeros de injerto es de 3000 a 100.000, preferiblemente de 6000 a 45.000 y, más preferiblemente, de 8000 a 30.000.

Debido a su bajo grado de ramificación y a su baja polidispersidad, resaltan especialmente el carácter anfifílico y la estructura de polímero de bloque de los polímeros de injerto.

10 Los polímeros de injerto tienen también sólo un bajo contenido de éster de polivinilo no injertado (B). En general, comprenden un 10% en peso, preferiblemente un 7,5% en peso y, más preferiblemente, un 5% en peso de éster de polivinilo no injertado (B).

15 Debido al bajo contenido de éster de polivinilo no injertado y la relación equilibrada de componentes (A) y (B), los polímeros de injerto son solubles en agua o en mezclas de agua/alcohol (por ejemplo, una solución al 25% en peso de éter monobutílico de dietilenglicol en agua). Tienen puntos de enturbiamiento marcadamente bajos que, para los polímeros de injerto solubles en agua hasta 50 °C, son generalmente 95 °C, preferiblemente 85 °C y, más preferiblemente, 75 °C y, para el resto de polímeros de injerto en 25% en peso de éter monobutílico de dietilenglicol, generalmente 90 °C, preferiblemente de 45 °C a 85 °C.

20 Los polímeros de injerto anfifílicos tienen preferiblemente (A) de 20% a 70% en peso de un poli(óxido de alquileo) soluble en agua como base de injerto y (B) cadenas secundarias formadas mediante polimerización de radicales libres de 30% a 80% en peso de un componente éster de vinilo compuesto de

(B1) de 70% a 100% en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo y

(B2) de 0% a 30% en peso de otro monómero insaturado etilénicamente, en presencia de (A).

Más preferiblemente, comprenden de 25% a 60% en peso de la base de injerto (A) y de 40% a 75% en peso del componente de éster de polivinilo (B).

25 Los poli(óxidos de alquileo) solubles en agua adecuados para conformar la base de injerto (A) son en principio todos los polímeros basados en óxidos de alquileo C₂-C₄ que comprenden al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 75% en peso de óxido de etileno en forma copolimerizada.

Los poli(óxidos de alquileo) (A) preferiblemente tienen una baja polidispersidad M_w/M_n . Su polidispersidad es preferiblemente 1,5.

30 Los poli(óxidos de alquileo) (A) pueden ser los glicoles de polialquileo correspondientes en forma libre, es decir, con grupos OH finales, pero pueden estar también terminalmente protegidos en un extremo o en ambos. Los grupos finales adecuados son, por ejemplo grupos alquilo C₁-C₂₅, y alquilfenilo C₁-C₁₄.

Los ejemplos específicos de poli(óxidos de alquileo) (A) especialmente adecuados incluyen:

35 (A1) polietilenglicoles que pueden estar terminalmente protegidos en uno o en ambos grupos finales, especialmente por grupos alquilo C₁-C₂₅, pero son preferiblemente no eterificados y tienen masas molares medias M_n preferiblemente de 1500 a 20.000, más preferiblemente de 2500 a 15.000;

(A2) copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y/o óxido de butileno con un contenido en óxido de etileno de al menos 50% en peso que pueden también estar terminalmente protegidos en uno o en ambos grupos terminales, especialmente por grupos alquilo C₁-C₂₅, pero son preferiblemente no eterificados y tienen masas molares medias M_n preferiblemente de 1500 a 20.000, más preferiblemente de 2500 a 15.000;

40 (A3) productos de cadena extendida que tienen masas molares medias en particular de 2500 a 20.000 que se obtienen haciendo reaccionar polietilenglicoles (A1) que tienen masas molares medias M_n de 200 a 5000 o copolímeros (A2) que tienen masas molares medias M_n de 200 a 5000 con ácidos dicarboxílicos C₂-C₁₂ o ésteres dicarboxílicos o diisocianatos C₆-C₁₈.

Las bases de injerto preferidas (A) son los polietilenglicoles (A1).

45 Las cadenas laterales de los polímeros de injerto se forman mediante polimerización de un componente de éster de vinilo (B) en presencia de la base de injerto (A).

El componente de éster de vinilo (B) puede contener de forma ventajosa acetato de vinilo (B1) o propionato de vinilo o mezclas de acetato de vinilo y propionato de vinilo, dándose preferencia particular al acetato de vinilo como el componente de éster de vinilo (B).

Sin embargo, las cadenas laterales del polímero de injerto pueden formarse también copolimerizando acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y otro monómero (B2) insaturado etilénicamente. La fracción de monómero (B2) en el componente de éster de vinilo (B) puede ser hasta 30% en peso, lo que corresponde a un contenido en el polímero de injerto de (B2) de 24% en peso.

- 5 Los comonómeros (B2) adecuados son, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados monoetilénicamente y ácidos dicarboxílicos y sus derivados, tales como ésteres, amidas y anhídridos, y estireno. Es por supuesto posible también usar mezclas de diferentes comonómeros.

Ejemplos específicos incluyen: ácido (met)acrílico, alquilo C_1-C_{12} y ésteres de hidroxialquilo C_2-C_{12} de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, alquil(N- C_1-C_{12})(met)acrilamida, N,N-dialquil(C_1-C_6)(met)acrilamida, ácido maleico, anhídrido maleico y mono alquil(C_1-C_{12})ésteres de ácido maleico.

10 Los monómeros (B2) preferidos son los alquil (C_1-C_8) ésteres de ácido (met)acrílico y acrilato de hidroxietilo, dándose particular preferencia a los alquil (C_1-C_4) ésteres de ácido (met)acrílico.

Los monómeros (B2) muy especialmente preferidos son acrilato de metilo, etilacrilato y en particular acrilato de n-butilo.

15 Cuando los polímeros de injerto comprenden los monómeros (B2) como un constituyente del componente de éster de vinilo (B), el contenido de polímeros de injerto en (B2) es preferiblemente de 0,5% a 20% en peso, más preferiblemente de 1% a 15% en peso y, con máxima preferencia, de 2% a 10% en peso.

20 Los polímeros de injerto se pueden obtener de forma ventajosa polimerizando un componente de éster de vinilo (B) compuesto de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y, si se desea, otro monómero (B2) insaturado etilénicamente, en presencia de un poli(óxido de alquileo) (A) soluble en agua, un iniciador (C) formador de radicales libres y, si se desea, hasta 40% en peso, basado en la suma de componentes (A), (B) y (C), de un disolvente (D) orgánico, a una temperatura de polimerización promedio en la que el iniciador (C) tiene una semivida de descomposición de 40 min a 500 min, de modo que la fracción de monómero de injerto (B) y de iniciador (C) no transformados en la mezcla de reacción se mantiene constantemente en un defecto cuantitativo relativo al poli(óxido de alquileo) (A).

25 En este proceso, se da preferencia a la utilización de 30% a 80% en peso de un componente de éster de vinilo (B) compuesto de (B1) de 70% a 100% en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo y (B2) de 0% a 30% en peso de otro monómero etilénicamente insaturado adicional y de 20% a 70% en peso de un poli(óxido de alquileo) (A) soluble en agua con una masa molar promedio M_n de 1500 a 20.000.

30 La cantidad de iniciador (C) es preferiblemente de 0,2% a 5% en peso, en particular de 0,5% a 3,5% en peso, basado en cada caso en el componente (B).

35 Para el proceso, es esencial que la concentración en el estado estacionario de radicales presentes a la temperatura de polimerización media sea sustancialmente constante y el monómero de injerto (B) esté presente en la mezcla de reacción constantemente sólo en baja concentración (por ejemplo, de no más de 5% en peso). Esto permite controlar la reacción y pueden prepararse polímeros de injerto de un modo controlado con el grado de ramificación bajo deseado y la baja polidispersidad deseada.

El término "temperatura de polimerización media" debe entenderse en la presente invención como que, aunque el proceso sea sustancialmente isotérmico, pueden, debido a la exotermia de la reacción, producirse variaciones de temperatura que se mantienen preferiblemente en el intervalo de ± 10 °C, más preferiblemente en el intervalo de ± 5 °C.

40 El iniciador (C) formador de radicales libres a la temperatura de polimerización media debería tener una semivida de descomposición de 40 min a 500 min, preferiblemente de 50 min a 400 min y, más preferiblemente, de 60 a 300 min.

45 El iniciador (C) y el monómero de injerto (B) se añaden de forma ventajosa de forma tal que en la mezcla de reacción esté presente una concentración prácticamente constante de iniciador no descompuesto y de monómero de injerto (B). La proporción de iniciador no descompuesto en el total de la mezcla de reacción es preferiblemente $\leq 15\%$ en peso, en particular $\leq 10\%$ en peso, basada en la cantidad total de iniciador medida durante la adición de monómero.

La temperatura media de polimerización está de forma adecuada en el intervalo de 50 °C a 140 °C, preferiblemente de 60 °C a 120 °C y, más preferiblemente, de 65 °C a 110 °C.

Ejemplos de iniciadores (C) adecuados cuya semivida de descomposición en el intervalo de temperaturas de 50 °C a 140 °C es de 20 min a 500 min son:

- 50 - Derivados acrilados O- C_2-C_{12} de hidroperóxidos de terc-alquilo C_4-C_{12} e hidroperóxidos de terc-aralquilo C_9-C_{12} , tales como peroxiacetato de terc-butilo, monoperoximaleato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxi-2-

etilhexanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de cumilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxibenzoato y di-terc-butildiperoxifalato de terc-amilo;

- 5 - Derivados di-O-C₄-C₁₂-acilados de bisperóxidos de terc-alquileo C₈-C₁₄, tales como 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano y 1,3-di(2-neodecanoilperoxiisopropil)benzeno;
- Peróxidos de di(alcanoilo C₂-C₁₂) y de dibenzoilo, tales como peróxido de diacetilo, peróxido de dipropionilo, peróxido de disuccinilo, peróxido de dicaprililo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de di(4-metilbenzoilo), peróxido de di(4-clorobenzoilo) y peróxido de di(2,4-diclorobenzoilo);
- 10 - Peroxialquil(C₄-C₁₂)carbonatos de tert-C₄-C₅-alquilo, tales como peroxi(2-etilhexil)carbonato de terc-amilo;
- Peroxidicarbonatos de dialquilo(C₂-C₁₂), tales como peroxidicarbonato de di(n-butilo) y peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo).

Dependiendo de la temperatura media de polimerización, los ejemplos de iniciadores (C) particularmente adecuados son:

- 15 - a una temperatura de polimerización promedio de 50 °C a 60 °C:
- peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de cumilo, 1,3-di(2-neodecanoil peroxiisopropil)benzeno, peroxidicarbonato de di(n-butilo) y peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo);
- 20 - a una temperatura de polimerización promedio de 60 °C a 70 °C:
- peroxipivalato de terc-butilo, peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo y peróxido de di(2,4-diclorobenzoilo);
- a una temperatura de polimerización promedio de 70 °C a 80 °C:
- peroxipivalato de terc-butilo, peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peróxido de dipropionilo, peróxido de dicaprililo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de di(2,4-diclorobenzoilo) y 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano;
- 25 - a una temperatura de polimerización promedio de 80 °C a 90 °C:
- peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxido de dipropionilo, peróxido de dicaprililo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de dibenzoilo y peróxido di(4-metilbenzoilo);
- 30 - a una temperatura de polimerización promedio de 90 °C a 100 °C:
- peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, monoperoximalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxido de dibenzoilo y peróxido de di(4-metilbenzoilo);
- a una temperatura de polimerización promedio de 100 °C a 110 °C:
- monoperoximalato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-butilo y peroxicarbonato(2-etilhexil) de terc-amilo;
- 35 - a una temperatura de polimerización promedio de 110 °C a 120 °C:
- monoperoximalato de terc-butilo, peroxiisobutirato-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo y peroxicarbonato(2-etilhexil)de terc-amilo.

40 Iniciadores (C) preferidos son derivados acilados O-C₄-C₁₂ de hidroperóxidos de tert-alquilo(C₄-C₅), dándose especial preferencia al peroxipivalato de terc-butilo y al peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo.

Pueden establecerse sin dificultad condiciones particularmente ventajosas de polimerización mediante ajuste preciso de la temperatura del iniciador (C) y de la polimerización. Por ejemplo, la temperatura media de polimerización preferida en el caso del uso de peroxipivalato de terc-butilo es de 60 °C a 80 °C y, en el caso de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, de 80 °C a 100 °C.

45 La reacción de polimerización de la invención puede llevarse a cabo en presencia de cantidades pequeñas de un disolvente (D) orgánico. Es por supuesto posible también usar mezclas de diferentes disolventes (D). Se da preferencia al uso de disolventes solubles en agua o miscibles en agua.

Cuando se usa un disolvente (D) como diluyente, se usa generalmente de 1% a 40% en peso, preferiblemente de 1% a 35% en peso, más preferiblemente de 1,5% a 30% en peso, con máxima preferencia de 2% a 25% en peso, basado en cada caso en la suma de los componentes (A), (B) y (C).

Los ejemplos de disolventes (D) adecuados incluyen:

- 5 - alcoholes monohidroxilados, preferiblemente alcoholes alifáticos C₁-C₁₆, más preferiblemente alcoholes alifáticos C₂-C₁₂, con máxima preferencia alcoholes C₂-C₄, tales como etanol, propanol, isopropanol, butanol, sec-butanol y terc-butanol;
- alcoholes polihidroxilados, preferiblemente dioles C₂-C₁₀, más preferiblemente dioles C₂-C₆, con máxima preferencia alquilen(C₂-C₄)glicoles, tales como etilenglicol y propilenglicol;
- 10 - alquilenglicoléteres, preferiblemente alquilenglicol monoalquil(C₁-C₁₂)éteres y alquilenglicol dialquil(C₁-C₆)éteres, más preferiblemente alquilenglicol-monoalquil y dialquil(C₁-C₂)éteres, con máxima preferencia alquilenglicol-monoalquil(C₁-C₂)éteres, así como etilenglicolmonometiléter y etilenglicolmonoetiléter y propilenglicolmonometiléter y propilenglicolmonoetiléter;
- polialquilenglicoles, preferiblemente polialquilen(C₂-C₄)glicoles que tienen 2-20 unidades de alquilen(C₂-C₄)glicol, más preferiblemente polietilenglicoles que tienen 2-20 unidades de etilenglicol y polipropilenglicoles que tienen 2-10 unidades de propilenglicol, con máxima preferencia polietilenglicoles que tienen 2-15 unidades de etilenglicol y polipropilenglicoles que tienen 2-4 unidades de propilenglicol, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol;
- 15 - monoésteres de polialquilenglicol, preferiblemente polialquilen(C₂-C₄)glicol-monoalquil(C₁-C₂₅)éteres que tienen 2-20 unidades de alquilenglicol, más preferiblemente polialquilen(C₂-C₄)glicol-monoalquil(C₁-C₂₀)éteres que tienen 2-20 unidades de alquilenglicol, con máxima preferencia polialquilen(C₂-C₃)glicol-monoalquil(C₁-C₁₆)éteres que tienen 3-20 unidades de alquilenglicol;
- ésteres carboxílicos, preferiblemente alquil(C₁-C₈)ésteres de ácidos carboxílicos C₁-C₆, más preferiblemente alquil(C₁-C₄)ésteres de ácidos carboxílicos C₁-C₃, con máxima preferencia alquilésteres C₂-C₄ de ácidos carboxílicos C₂-C₃, tales como acetato de etilo y propionato de etilo;
- 20 - cetonas alifáticas que preferiblemente tienen de 3 a 10 átomos de carbono, tales como acetona, metilacetona, dietilcetona y ciclohexanona;
- éteres cíclicos, en particular tetrahidrofurano y dioxano.
- 25

30 Los disolventes (D) son de forma ventajosa los disolventes usados también para formular los polímeros de injerto de la invención para usar (por ejemplo, en las composiciones de lavado y en las composiciones limpiadoras) y pueden permanecer por lo tanto en el producto de polimerización.

Los ejemplos preferidos de estos disolventes son polietilenglicoles que tienen 2-15 unidades de etilenglicol, polipropilenglicoles que tienen 2-6 unidades de propilenglicol y, en particular, productos de alcoxilación de alcoholes C₆-C₈ (monoalquiléteres de alquilenglicol y monoalquiléteres de polialquilenglicol).

35 Se da especial preferencia en la presente invención a los productos de alcoxilación de alcoholes C₈-C₁₆ con un alto grado de ramificación que permiten la formulación de mezclas de polímeros que son de flujo libre a 40 °C-70 °C y tienen un contenido de polímero muy bajo a un valor de viscosidad relativamente bajo. La ramificación puede estar presente en la cadena alquílica del alcohol y/o en el resto polialcoxilado (copolimerización de al menos un óxido de propileno, óxido de butileno o unidad de óxido de isobutileno). Ejemplos especialmente adecuados de estos productos de alcoxilación son 2-etilhexanol ó 2-propilheptanol alcoxilados con 1-15 moles de óxido de etileno, alcohol oxo C₁₃/C₁₅ o alcohol graso C₁₂/C₁₄ ó C₁₆/C₁₈ alcoxilado con 1-15 moles de óxido de etileno y 1-3 moles de óxido de propileno, dándose preferencia a 2-propilheptanol alcoxilado con 1-15 moles de óxido de etileno y 1-3 moles de óxido de propileno.

40

En el proceso, poli(óxido de alquilen) (A), monómero de injerto (B1) y, si es apropiado, (B2), iniciador (C) y, si es apropiado, disolventes (D) se calientan a la temperatura media de polimerización seleccionada en un reactor.

45 La polimerización se lleva a cabo de modo que un exceso de polímero (poli(óxido de alquilen) (A) y polímero de injerto formado) está presente en todo momento en el reactor. La relación cuantitativa de polímero a monómero no injertado e iniciador es generalmente ≥ 10:1, preferiblemente ≥ 15:1, más preferiblemente, ≥ 20:1.

El proceso de polimerización según la invención puede llevarse a cabo en principio en varios tipos de reactor.

50 El reactor usado es preferiblemente un tanque agitado en el que el poli(óxido de alquilen) (A), si resulta apropiado con partes de generalmente hasta 15% en peso de la cantidad total particular de monómeros de injerto (B), el iniciador (C) y el disolvente (D), se cargan inicialmente completamente o parcialmente y se calientan a la temperatura de polimerización, y las cantidades restantes de (B), (C) y, si es apropiado, (D) se introducen de forma controlada,

preferiblemente por separado. Las cantidades restantes de (B), (C) y, si es apropiado, (D), se introducen de forma controlada preferiblemente durante un periodo de ≥ 2 h, más preferiblemente de ≥ 4 h y con máxima preferencia de ≥ 5 h.

5 En el caso de la variante de proceso especialmente preferida, sustancialmente exenta de disolventes, la cantidad total de poli(óxido de alquileo) (A) se carga inicialmente como un producto de fusión y los monómeros de injerto (B1) y, si es apropiado, (B2), y también el iniciador (C) presente preferiblemente en la forma de una solución del 10% al 50% en peso en uno de los disolventes (D), se introducen de forma controlada, controlándose la temperatura de modo que la temperatura de polimerización seleccionada, en promedio durante la polimerización, se mantenga en un intervalo de especialmente ± 10 °C, en particular ± 5 °C.

10 En otra variante de proceso especialmente preferida, utilizando poco disolvente, el procedimiento es como se describe más arriba, excepto que el disolvente (D) se introduce de forma controlada durante la polimerización para limitar la viscosidad de la mezcla de reacción. Es posible también comenzar con la adición controlada del disolvente sólo en un momento posterior con polimerización avanzada, o añadirlo en partes.

15 La polimerización puede efectuarse bajo presión estándar o a presión reducida o elevada. Cuando el punto de ebullición de los monómeros (B) o de cualquier diluyente (D) usado se supera a la presión seleccionada, la polimerización se lleva a cabo con enfriamiento de reflujo.

Vehículo líquido acuoso

20 Las composiciones detergentes líquidas de la presente memoria contener además de 30% a 80% de un vehículo líquido acuoso en el que se han disuelto, dispersado o suspendido el resto de componentes esenciales y opcionales de la composición. Más preferiblemente el vehículo líquido acuoso comprenderá de 45% a 70%, más preferiblemente de 45% a 65%, de las composiciones de la presente invención.

25 Un componente preferido del vehículo líquido acuoso es agua. Sin embargo, el vehículo líquido acuoso puede contener otros materiales que son líquidos o que se disuelven en el vehículo líquido a temperatura ambiente (20 °C– 25 °C) y que también pueden tener alguna otra función además de la de carga inerte. Estos materiales pueden incluir, por ejemplo, hidrotropos y disolventes, discutidos de forma más detallada más adelante. En función de la zona geográfica de uso de la composición detergente líquida de la presente invención, el agua del vehículo líquido acuoso puede tener un nivel de dureza de aproximadamente 0,03 g/l - 0,51 g/l (2-30 gpg) (“gpg” es una medida de la dureza del agua bien conocida por el experto en la técnica y significa “granos por galón”).

pH de la composición

30 La composición detergente líquida puede tener cualquier pH adecuado. Preferiblemente, el pH de la composición se ajusta a entre 4 y 14. Más preferiblemente la composición tiene un pH entre 6 y 13, con máxima preferencia entre 6 y 10. El pH de la composición se puede ajustar mediante ingredientes modificadores del pH conocidos en la técnica.

Espesor de la composición

35 Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención están espesadas preferiblemente y tienen una viscosidad superior a 500 cps, medida a 20 °C. Más preferiblemente la viscosidad de la composición está entre 500 cps y 1100 cps.

Tensioactivos

40 Un ingrediente preferido adicional de la composición de lavado de vajillas de la presente invención es un tensioactivo seleccionado de tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, anfólicos, de ion híbrido, no iónicos semipolares, y mezclas de los mismos. Los tensioactivos pueden estar comprendidos a un nivel de 1,0% a 50% en peso, preferiblemente de 5% a 40% en peso, más preferiblemente de 25% a 40% en peso preferiblemente de 30% a 38% en peso de la composición detergente líquida. Ejemplos no limitativos de tensioactivos opcionales se discuten a continuación.

45 Niveles elevados de tensioactivos, en particular niveles elevados de tensioactivos aniónicos y/o tensioactivos hidrófobos, que podrían desearse para una capacidad limpiadora de la grasa superior, especialmente de las grasas más hidrófobas, causan inestabilidad en las composiciones para lavado de vajillas. Además, niveles elevados de tensioactivos hidrófobos producen adicionalmente supresión de jabonaduras.

50 Se ha descubierto que el polímero con injertos anfífilos de la presente invención es muy eficaz para producir una limpieza muy eficaz de la grasa, especialmente de las grasas más hidrófobas, sin tener que usar niveles extremos (por ej., superiores a 35%-40%) de tensioactivo total, y/o niveles extremos de tensioactivo aniónico hidrófilo (cadena C12-C14) (por ej., superiores a 25%-30%) y/o niveles elevados (por ej., superiores a 5%) de tensioactivos hidrófobos (tensioactivos NI y/o >tensioactivos aniónicos de cadena 14C). De este modo, la adición del polímero con injertos

anfílicos de la presente invención permite obtener el mismo comportamiento de limpieza de grasa y de formación de jabonaduras, o incluso mejor, sin la adición de altos niveles de estos tensioactivos.

Tensioactivos aniónicos

5 En una realización preferida, la composición a utilizar en el método de la presente invención comprenderá un tensioactivo aniónico. Los tensioactivos aniónicos preferidos son tensioactivos de sulfato y sulfonato, más preferidos son los alquilsulfonatos y parafinsulfonatos, incluso más preferido es el alquilsulfonato lineal.

Tensioactivos de tipo sulfato o sulfonato

10 El tensioactivo de tipo sulfonato o sulfato está de forma típica presente a un nivel de al menos 5%, preferiblemente de 5% a 40% y más preferiblemente de 15% a 30% y aún más preferiblemente de 15% a 25% en peso de la composición detergente líquida.

Los tensioactivos de tipo sulfato o sulfonato para usar en las composiciones de la presente invención contienen sales solubles en agua o ácidos de alquilo o hidroxialquilo C_{10} - C_{14} sulfatos o sulfonatos. Los contraiones adecuados incluyen hidrógeno, catión de metal alcalino o amonio o amonio sustituido, pero preferiblemente sodio.

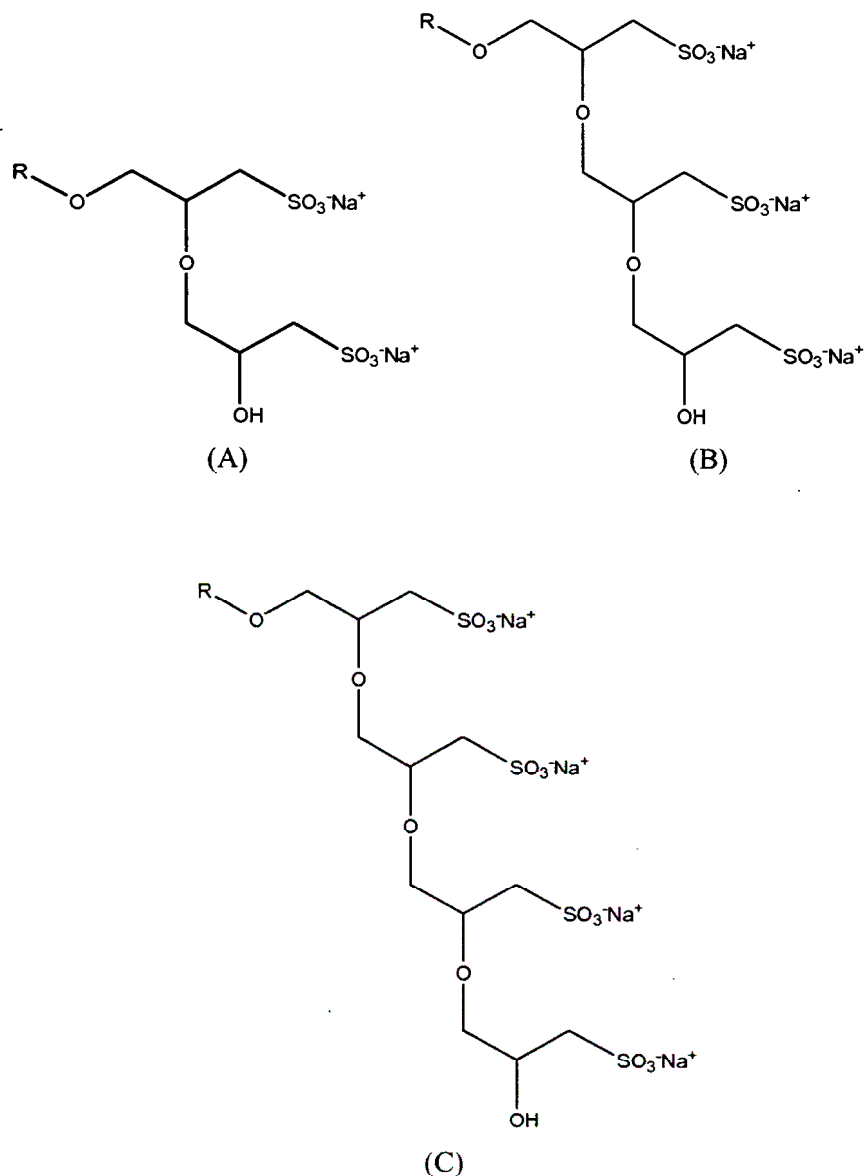
15 Si la cadena hidrocarbilo es ramificada, preferiblemente comprende unidades de ramificación alquil C_{1-4} . El porcentaje medio de ramificación del tensioactivo aniónico de tipo sulfato o sulfonato es preferiblemente mayor que 30%, más preferiblemente de 35% a 80% y con máxima preferencia de 40% a 60%, de las cadenas hidrocarbilo totales.

20 Los tensioactivos aniónicos de tipo sulfato o sulfonato pueden seleccionarse de alquil C_{11} - C_{18} bencenosulfonatos (LAS), alquil C_8 - C_{20} sulfatos (AS) primarios de cadena ramificada y aleatorios; alquil C_{10} - C_{18} sulfatos secundarios (2,3); alquil C_{10} - C_{18} alcoxisulfatos (AE_xS) en donde preferiblemente x es de 1-30; alquil C_{10} - C_{18} alcoxi carboxilatos preferiblemente que comprenden 1-5 unidades etoxi; alquilsulfatos ramificados en mitad de cadena como se describe en US-6.020.303 y US-6.060.443; alquilalcoxi sulfatos ramificados en mitad de cadena como se describe en US-6.008.181 y US-6.020.303; alquilbencenosulfonatos modificados (MLAS), como se describe en WO 99/05243, WO 99/05242, WO 99/05244, WO 99/05082, WO 99/05084, WO 99/05241, WO 99/07656, WO 00/23549, y WO 00/23548; metiléster sulfonato (MES); y alfa-olefin sulfonato (AOS).

25 Los sulfonatos de parafina pueden ser monosulfonatos o disulfonatos y, usualmente son mezclas de los mismos, obtenido al sulfonar parafinas de 10 a 20 átomos de carbono. Los sulfonatos preferidos son aquellos con cadenas de átomos de carbono C_{12-18} y más preferiblemente tienen cadenas C_{14-17} . Los sulfonatos de parafina que tienen los grupo(s) sulfonato(s) distribuido(s) a lo largo de la cadena de parafina se han descrito en US-2.503.280; US-2.507.088; US-3.260.744; US-3.372.188 y en DE-735 096.

30 Los tensioactivos de alquil glicerilsulfonato y/o tensioactivos de alquil gliceril sulfato generalmente usados tienen un elevado contenido en monómero (superior al 60% en peso en peso del tensioactivo de tipo alquilglicerolsulfonato). En la presente memoria "oligómero" incluye dímeros, trímeros, cuadrímeros y oligómeros hasta heptámeros de tensioactivos de tipo alquilglicerilsulfonato y/o tensioactivos de tipo alquilglicerilsulfato. La minimización del contenido de monómeros puede ser de 0% en peso a aproximadamente 60% en peso, de 0% en peso a aproximadamente 55% en peso, de 0% en peso a aproximadamente 50% en peso, de 0% en peso a aproximadamente 30% en peso, en peso del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato.

40 El tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato para su uso en la presente invención contienen los tensioactivos que tienen una longitud de la cadena alquílica de C_{10-40} , C_{10-22} , C_{12-18} , y C_{16-18} . La cadena alquílica puede ser ramificada o lineal, en donde si las ramificaciones están presentes, estas comprenden un resto alquilo C_{1-4} , tal como metilo (C_1) o etilo (C_2). Por lo general, las estructuras de los oligómeros de tensioactivo de tipo alquil glicerilsulfonato que se pueden usar en la presente memoria incluyen (A) dímeros; (B) trímeros, y (C) tetrámeros:



El experto en la técnica reconocerá que el contraión puede ser sustituido por otros cationes solubles adecuados diferentes al sodio mostrado anteriormente. R en las anteriores estructuras (A)-(C) es de C_{10-40} , C_{10-22} , C_{12-18} y C_{16-18} . La cadena alquílica puede ser ramificada o lineal, en donde si las ramificaciones están presentes, estas comprenden un resto alquilo C_{1-4} , tal como metilo (C_1) o etilo (C_2). El experto en la técnica también reconocerá que los correspondientes oligómeros de tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato pueden tener también estructuras similares, siendo el resto SO_3^- un resto OSO_3^- .

El contenido en oligómero de tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o de tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato puede estar entre 40% en peso y 100% en peso, 45% en peso y 100% en peso, 50% en peso y 100% en peso, 70% en peso y 100% en peso en peso del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o de tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato. En la presente memoria, "contenido de oligómero" significa la suma de los oligómeros del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o los oligómeros del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato, tales como dímeros, trímeros, cuadrímeros y superiores (heptámeros) presentes en el tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o en el tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato. Más en particular, y como se muestra a continuación en la Tabla I, los ejemplos no limitativos de contenidos de oligómero de tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato muestran el % en peso de oligómeros presentes y la minimización del contenido de monómeros del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato. El tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato está presente de forma opcional a un nivel de al menos 10%, más preferiblemente de 10% a 40% y con máxima preferencia de 10% a 30%, en peso de la composición.

20 Dialquilsulfosuccinatos

Un componente opcional utilizado en la composición detergente líquida de la presente invención son los dialquilsulfosuccinatos. Los dialquilsulfosuccinatos pueden ser un dialquil C₆₋₁₅ sulfosuccinato lineal o ramificado. Los restos alquilo pueden ser simétricos (es decir, los mismos restos alquilo) o asimétricos (es decir, diferentes restos alquilo). Preferiblemente, el resto alquilo es simétrico. Los dialquilsulfosuccinatos pueden estar presentes en la composición detergente líquida de 0,5% a 10% en peso de la composición.

Tensioactivos no iónicos

Los tensioactivos no iónicos se consideren por lo general como tensioactivos hidrófobos. El tensioactivo no iónico, cuando está presente, está contenido en una cantidad típica de 0,1% a 20%, preferiblemente 0,5% a 10% en peso de la composición detergente líquida. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen los productos de condensación de alcoholes alifáticos con de 1 a 25 moles de óxido de etileno. La cadena alquílica del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y, generalmente contiene de 8 a 22 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo con de 10 a 20 átomos de carbono y de 2 a 18 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

El número de moles de óxido de etileno por mol de alcohol está habitualmente entre 2 y 6 para la mayoría de tensioactivos no iónicos hidrófobos. Los tensioactivos hidrófobos adecuados para limpieza de grasa son los tensioactivos no iónicos solubilizantes descritos en US-2005/0107275 publicado el 19 de mayo de 2005 por Procter & Gamble Company, páginas 2-3, párrafos [0018] a [0031].

También son adecuados los alquilpoliglicósidos que tienen la fórmula R²O(C_nH_{2n}O)_t(glicosilo)_x (fórmula (III)), en donde R² de la fórmula (III) se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquilfenilo, hidroxialquilo, hidroxialquilfenilo, y mezclas de los mismos, en donde los grupos alquilo contienen de 10 a 18, preferiblemente de 12 a 14, átomos de carbono; n de la fórmula (III) es 2 ó 3, preferiblemente 2; t de la fórmula (III) es de 0 a 10, preferiblemente 0; y x de la fórmula (III) es de 1,3 a 10, preferiblemente de 1,3 a 3 y con máxima preferencia de 1,3 a 2,7. El glicosilo deriva preferiblemente de la glucosa.

Son también adecuados los tensioactivos de tipo amida de ácido graso que tienen la fórmula (IV):

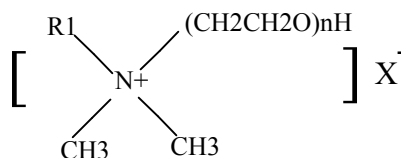


(IV)

en donde R⁶ de la fórmula (IV) es un grupo alquilo que contiene de 7 a 21, preferiblemente de 9 a 17, átomos de carbono y cada R⁷ de la fórmula (IV) se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno alquilo C₁₋₄ hidroxialquilo C₁₋₄ y -(C₂H₄O)_xH donde x de la fórmula (IV) varía de 1 a 3. Las amidas preferidas son amidas de amoníaco C₈₋₂₀, monoetanolamidas, dietanolamidas e isopropanolamidas.

Tensioactivos catiónicos

Los tensioactivos catiónicos, cuando están presentes en la composición, lo están en una cantidad eficaz, más preferiblemente de 0,1% a 20%, en peso de la composición detergente líquida. Los tensioactivos catiónicos adecuados son tensioactivos de amonio cuaternario. Los tensioactivos de amonio cuaternario adecuados se seleccionan del grupo que consiste en tensioactivos mono N-alquil o alquenil C₆₋₁₆ amonio, preferiblemente N-alquil o alquenil C₆₋₁₀ amonio, en donde las posiciones N restantes están sustituidas por grupos metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. Otro tensioactivo catiónico preferido es un éster alquílico o alquenílico C₆₋₁₈ de un alcohol de amonio cuaternario, tal como ésteres cuaternarios de cloro. Más preferiblemente, los tensioactivos catiónicos tienen la fórmula (V):



(V)

en donde R1 en la fórmula (V) es hidrocarbilo C₈₋₁₈ y mezclas de los mismos, preferiblemente, alquilo C₈₋₁₄, más preferiblemente, alquilo C₈, C₁₀ o C₁₂, y X en la fórmula (V) es un anión, preferiblemente, cloruro o bromuro.

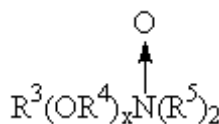
Tensioactivos de tipo óxido de amina

Los ingredientes preferidos para las composiciones detergentes líquidas son los tensioactivos de óxidos de amina, que de forma típica en la presente memoria pueden estar comprendidos a un nivel de 0,1% a 15% en peso, preferiblemente

de 3,0% a 10% en peso de la composición detergente líquida. El óxido de amina puede tener un resto alquilo lineal o ramificado en mitad de la cadena.

5 Los óxidos de amina lineales, para uso opcional en la presente memoria, incluyen óxidos de amina solubles en agua que contienen un resto alquilo C₈₋₁₈ y 2 restos seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo C₁₋₃ y grupos hidroxialquilo C₁₋₃; óxidos de fosfina solubles en agua que contienen un resto alquilo C₁₀₋₁₈ y 2 restos seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo C₁₋₃ y grupos hidroxialquilo C₁₋₃; y sulfóxidos solubles en agua que contienen un resto alquilo C₁₀₋₁₈ y un resto seleccionado del grupo que consiste en restos alquilo C₁₋₃ y restos hidroxialquilo C₁₋₃.

Los tensioactivos de tipo óxido de amina preferidos tienen la fórmula (VI):



(VI)

10

en donde R³ de la fórmula (VI) es un grupo alquilo C₈₋₂₂ lineal, hidroxialquilo C₈₋₂₂ lineal, alquilfenilo C₈₋₂₂, y mezclas de los mismos; R⁴ de la fórmula (VI) es un grupo alquilenilo C₂₋₃ o hidroxialquilenilo C₂₋₃ o mezclas de los mismos; x es de 0 a aproximadamente 3; y cada R⁵ de la fórmula (VI) es un grupo alquilo C₁₋₃ o hidroxialquilo C₁₋₃ o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene una media de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 grupos óxido de etileno. Los grupos R⁵ de la fórmula (VI) pueden estar unidos entre sí, p. ej., a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

15

Los tensioactivos de óxido de amina lineales, pueden incluir en particular óxidos de alquil C₁₀-C₁₈ dimetilamina lineales y óxidos de alcoxi C₈-C₁₂ etildihidroxietilamina lineales. Los óxidos de amina preferidos incluyen los óxidos de alquil C₁₀ dimetilamina lineales, alquil C₁₀-C₁₂ dimetilamina lineales, y alquil C₁₂-C₁₄ dimetilamina lineales.

20

En la presente memoria “ramificado en mitad de la cadena” significa que el óxido de amina tiene n₁ átomos de carbono con una ramificación alquilo en el resto alquilo que tiene n₂ átomos de carbono. La ramificación alquilo está ubicada en el carbono α a partir del nitrógeno situado en el resto alquilo. Este tipo de ramificación del óxido de amina también se conoce en la técnica como un óxido de amina interno. La suma total de n₁ y n₂ es de 10 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 20, y más preferiblemente de 10 a 16. El número de átomos de carbono para el resto alquilo (n₁) debe ser aproximadamente el mismo número de átomos de carbono que en el alquilo (n₂) ramificado de forma que el resto alquilo y el alquilo ramificado sean simétricos. En la presente memoria “simétrico” significa que | n₁-n₂ | es inferior o igual a 5, preferiblemente 4 y con máxima preferencia de 0 a 4, átomos de carbono en al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 75% en peso a 100% en peso de los óxidos de amina ramificados en mitad de la cadena para su uso en la presente invención.

25

30

El óxido de amina además comprende dos restos seleccionados, independientemente entre sí, de un grupo alquilo C₁₋₃, un grupo hidroxialquilo C₁₋₃ o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene una media de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 grupos óxido de etileno. Preferiblemente los dos restos se seleccionan de un alquilo C₁₋₃, más preferiblemente ambos se seleccionan como un alquilo C₁.

Tensioactivos anfóteros

35

Otros ejemplos no limitativos de tensioactivos detergentes anfóteros adecuados que son opcionales en la presente invención incluyen amidopropilbetainas y derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas o heterocíclicas en donde el resto alifático puede ser de cadena lineal o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 24 átomos de carbono y al menos un sustituyente alifático contiene un grupo aniónico soluble en agua. De forma típica, si están presentes, los tensioactivos anfóteros comprenden de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 20%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%, en peso de la composición detergente líquida.

40

Polímero de polietilenimina alcoxilado

La composición usada en el método de la presente invención además comprende uno o más polímeros de polietilenimina alcoxilado como se ha definido en la reivindicación 1. Se ha descubierto que dicho polímero de polietilenimina alcoxilado proporciona una mejora en la capacidad de limpieza de las jabonaduras, tanto en agua dura como en agua blanda. Por tanto, cuando se combina con el polímero de la presente invención, se observa un perfil de comportamiento de las jabonaduras mucho más fuerte según la dureza del agua. La combinación de los 2 polímeros proporciona además una limpieza excelente de la grasa especialmente en la grasa horneada.

45

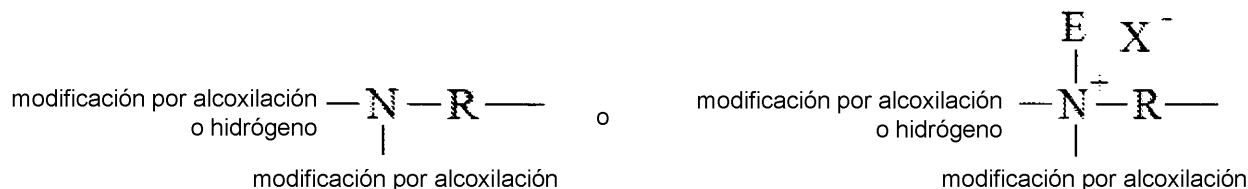
La composición a utilizar en el método de la presente invención, comprende de 0,01% en peso a 10% en peso, preferiblemente de 0,01% en peso a 2% en peso, más preferiblemente de 0,1% en peso a 1,5% en peso, incluso más preferible de 0,2% a 1,5% en peso de la composición de un polímero de polietilenimina alcoxilado.

5 El polímero de polietilenimina alcoxilado de la presente composición tiene una cadena principal de polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de 400 a 10000, preferiblemente un peso molecular promedio en peso de 400 a 7000, de forma alternativa un peso molecular promedio en peso de 3000 a 7000.

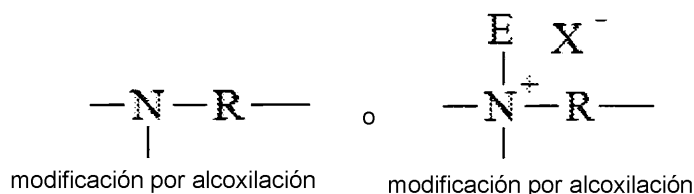
Estas poliaminas se pueden preparar, por ejemplo, polimerizando etileneimina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfito de sodio, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético.

10 La alcoxilación de la cadena principal de polietilenimina incluye: (1) una o dos modificaciones de alcoxilación por átomo de nitrógeno, dependiendo de si la modificación se produce en un átomo de nitrógeno interno o en un átomo de nitrógeno terminal, en la cadena principal de polietilenimina, la modificación por alcoxilación consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno en una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de 1 a 30 restos alcoxilo por modificación, en donde el resto alcoxilo terminal de la modificación por alcoxilación está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo C₁-C₄, o mezclas de estos; (2) una sustitución de un resto alquilo C₁-C₄ o resto bencilo y una o dos modificaciones de alcoxilación por átomo de nitrógeno, dependiendo de si la sustitución se realiza en un átomo de nitrógeno interno o en un átomo de nitrógeno terminal, en la cadena principal de polietilenimina, consistiendo la modificación por alcoxilación en sustituir un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de 1 a 40 restos de alcoxilo por modificación en donde el resto alcoxilo terminal está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo C₁-C₄ o mezclas de los mismos

20 Por ejemplo, aunque no de forma limitativa, se muestran a continuación modificaciones posibles en los átomos de nitrógeno terminales en la cadena principal de polietilenimina donde R representa un espaciador de tipo etileno y E representa un resto alquilo C₁-C₄ o un resto bencilo y X⁻ representa un contraión soluble en agua adecuado.



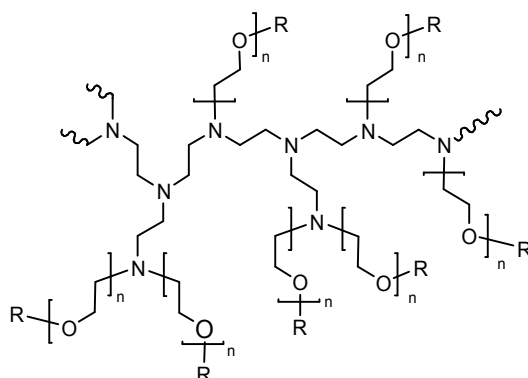
25 También, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, se muestran a continuación posibles modificaciones a los átomos de nitrógeno en la cadena principal de polietilenimina donde R representa un espaciador de etileno y E representa un resto alquilo C₁-C₄ y X representa un contraión soluble en agua adecuado.



30 La modificación de tipo alcoxilación de la cadena principal de polietilenimina consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno con un promedio de 1 a 30 restos alcoxilo, preferiblemente de 5 a 20 restos alcoxilo. Los restos alcoxilo se seleccionan de etoxi (EO), 1,2-propoxi (1,2-PO), 1,3-propoxi (1,3-PO), butoxi (BO), y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la cadena de polialcoxileno se selecciona de restos etoxi y restos en bloque de etoxi/propoxi. Más preferiblemente, la cadena de polialcoxileno tiene restos etoxilo en un grado promedio de 5 a 15 y la cadena de polialcoxileno son restos en bloque de etoxilo/propoxilo con un grado de etoxilación promedio de 5 a 15 y un grado de propoxilación promedio de aproximadamente 1 a 16. Lo más preferible, la cadena de polialcoxileno tiene restos en bloque etoxilo/propoxilo en donde el bloque de resto propoxilo es el bloque de resto alcoxilo terminal.

35 De forma adicional, los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina se pueden cuaternizar con un agente alquilante como alquilsulfatos, haluros de alquilo, bencilsulfatos o haluros de bencilo dando como resultado una cuaternización permanente. El grado de cuaternización permanente puede ser de 0% a aproximadamente 30% e incluso del 60% de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina. Es preferido tener menos del 30% de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina permanentemente cuaternizado.

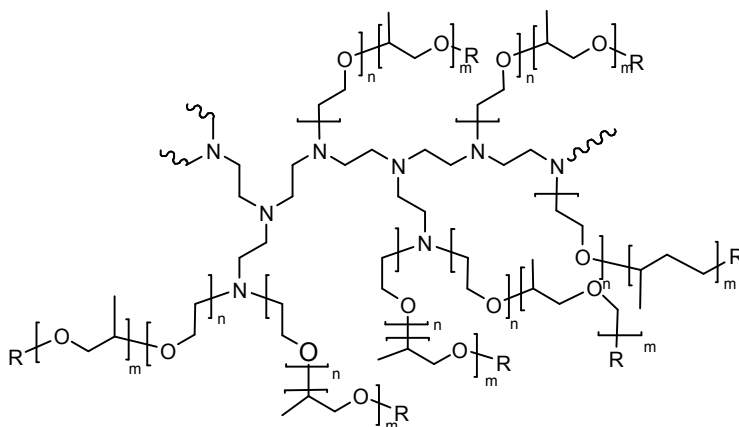
40 Una polietilenimina modificada preferida tiene la estructura general de la fórmula (I):



fórmula (I)

5 en donde la cadena principal de la polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 600 ó 5000, n de la fórmula (I) tiene un promedio de 5-10 y R de la fórmula (I) se selecciona de hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos.

Otra polietilenimina preferida tiene la estructura general de la fórmula (II):



fórmula (II)

10 en donde la cadena principal de la polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de cualquiera de 600 ó 5000, n de la fórmula (II) tiene un promedio de 10, m de la fórmula (II) tiene un promedio de 7 y R de la fórmula (II) se selecciona de hidrógeno, un alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos. El grado de cuaternización permanente de la fórmula (II) puede ser de 0% a aproximadamente 30%, preferiblemente a 22% de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina.

Ejemplo 1

15 Polietilenimina (cadena principal con un peso molecular 5000) a continuación PEI 5000 con 7 restos etoxilo (EO) por nitrógeno de la cadena principal de la polietilenimina (NH)

a) Tratamiento de PEI 5000 con 1 EO / NH

20 Calentar a 80 °C, en un reactor de 2 l, 900 g de una solución acuosa al 50% en peso de PEI 5000 (peso molecular de la cadena principal 5000) y depurar con nitrógeno tres veces (hasta alcanzar una presión de 500 kPa (5 bar)). Aumentar la temperatura a 90 °C y añadir 461 g de óxido de etileno hasta que la presión se eleva hasta 500 kPa (5 bar). Retirar los componentes volátiles tras 2 horas mediante depuración con nitrógeno a 80 °C o en vacío de 50 kPa (500 mbar) a 80 °C. Recoger 1345 g de una solución acuosa al 68% que contiene PEI 5000 con 1 EO / NH

b) Alcoxilación en presencia de un disolvente

25 Tratar, en un reactor de 2 l, 362 g de una solución acuosa al 68,5% de la etapa (a) con 31 g de 40% de solución acuosa de hidróxido potásico y 300 g de xileno y depurar con nitrógeno tres veces (hasta alcanzar una presión de 500 kPa (5 bar)). Retirar agua durante un período de tiempo de 4 horas a 170 °C (con adición de disolvente). Añadir 753 g de óxido de etileno a 120 °C hasta alcanzar una presión 300 kPa (3 bar). Agitar durante 3 horas a 120 °C. Eliminar el disolvente del compuesto y depurar con vapor de agua a 120 °C durante 3 horas. Recoger 1000 g de un líquido viscoso

de color marrón brillante (amina: 2,5448 mmol KOH/g; valor del pH 1%ig en agua 11,2), que es el producto deseado (PEI 5000 – 7 EO / NH).

Ejemplo 2

5 Polietilenimina (cadena principal con un peso molecular 5000) a continuación PEI 5000 con 10 restos etoxilo (EO) y 7 restos propoxilo (PO) por nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina (NH)

a) Tratamiento de PEI 5000 con 1 EO / NH como en el Ejemplo 1.

b) Alcoxilación

10 Tratar, en un reactor de 2 l, 163 g de una solución acuosa al 68,4% de la etapa (a) con 13,9 g de 40% de una solución acuosa de hidróxido potásico, calentar a 70 °C y depurar con nitrógeno tres veces (hasta alcanzar una presión de 500 kPa (5 bar)). Eliminar agua durante un período de tiempo de 4 horas a 120 °C y a un vacío de 1 kPa (10 mbar). Añadir 506 g de óxido de etileno a 120 °C hasta alcanzar una presión de 800 kPa (8 bar). Agitar durante 4 horas a 120 °C. Depurar con nitrógeno a 120 °C. Añadir 519 g de óxido de propileno a 120 °C hasta alcanzar una presión de 800 kPa (8 bar). Agitar durante 4 horas a 102 °C. Retirar los componentes volátiles mediante depuración con nitrógeno a 80 °C o vacío de 50 kPa (500 mbar) a 80 °C. Recoger 1178 g de un líquido viscoso de color marrón brillante (título de amina: 0,9276 mmol KOH/g; valor del pH 1%ig en agua 10,67), que es el producto deseado (PEI 5000 – 10 EO/NH – 7 PO / NH).

o

Alternativa b) Alcoxilación en presencia de un disolvente

20 Tratar en un reactor de 2 l, 137 g de una solución acuosa al 68,7% de (a) con 11,8 g de solución acuosa al 40% de hidróxido potásico y 300 g de xileno y depurar con nitrógeno tres veces (hasta una presión de 500 kPa (5 bar)). Retirar el agua presente durante las siguientes 4 horas manteniendo una temperatura de 170 °C (con adición de disolvente). Añadir 428 g de óxido de etileno a 120 °C hasta alcanzar una presión de 300 kPa (3 bar) y agitar durante 2 horas a 120 °C. Depurar con nitrógeno a 120 °C. Añadir 439 g de óxido de propileno a 120 °C hasta alcanzar una presión de 300 kPa (3 bar). Agitar durante 3 horas a 120 °C. Eliminar el disolvente del compuesto y depurar con vapor de agua a 25 120 °C durante 3 horas. Recoger 956 g de un líquido viscoso de color marrón brillante (título de amina: 0,9276 mmol KOH/g; valor del pH 1%ig en agua 10,69), que es el producto deseado (PEI 5000 – 10 EO/NH – 7 PO / NH).

Ejemplo 3

Polietilenimina (cadena principal con un peso molecular de 5000) a continuación PEI5000 con 10 restos etoxilo (EO) y 7 restos propoxilo (PO) por nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina (NH) con 22% de cuaternización

30 Prepare PEI 5000 EO10 PO7 como se ha mostrado en el Ejemplo 2

a) Cuaternización

35 300 g de PEI5000 – 10 EO/NH – 7 PO/NH (Ejemplo 2) se calentaron a 60 °C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadieron gota a gota 7,3 g de sulfato de dimetilo. La temperatura aumentó hasta 70 °C y la mezcla se agitó durante 3 h. La reducción del título de amina (de 0,9672 mmol /g a 0,7514 mmol/g) demostró una cuaternización del 22% de N. Se obtuvieron 307 g de un líquido viscoso de color marrón, que es el PEI 5000 – (10 EO – 7 PO) / NH – 22% cuat.

Ejemplo 4

Polietilenimina (cadena principal con un peso molecular de 600) a continuación PEI600 con 10 restos etoxilo (EO) y 7 restos propoxilo (PO) por nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina (NH)

40 a) Tratamiento de PEI 600 con 1 EO / NH

45 En un reactor de 2 l, 516 g de polietilenimina 600 (peso molecular 600 g/mol) y 10,3 g de agua se sometieron a depuración con nitrógeno por tres veces (hasta una presión de 500 kPa (5 bar) y se calentaron hasta 90 °C. A 90 °C, se agregaron 528 g de óxido de etileno. Tras agitar durante 1 h a 90 °C, se obtuvieron 1050 g de un líquido. Los componentes volátiles se eliminaron mediante depuración con nitrógeno o vacío de 1 kPa (10 mbar) a 90 °C. El líquido contiene PEI 600 con 1 EO / NH.

b) Alcoxilación

En un reactor de 2 l, se trataron 86 g de un líquido de a) con 10,8 g de una solución acuosa al 40% de KOH, se calentó hasta 80 °C y se depuró con nitrógeno por tres veces (hasta una presión de 500 kPa (5 bar). El agua se retiró durante 2,5 h a 120 °C y vacío de 1 kPa (10 mbar). Posteriormente, el reactor se trató con nitrógeno y se agregaron 384 g de

óxido de etileno a 120 °C y se agitó posteriormente 2 h a esta temperatura. Posteriormente, a 120 °C, se agregaron 393 g de óxido de propileno a 120 °C y se agitó 2 h a esta temperatura. Los componentes volátiles se eliminaron por depuración con nitrógeno o vacío de 50 kPa (500 mbar) a 80 °C. Se obtuvieron 865 g de un líquido viscoso de color marrón brillante (título de amina: 1,0137 mmol /g; valor pH 1% ig en agua 11,15), que es el producto deseado (PEI 600 – 10 EO/NH – 7 PO/NH).

Iones de magnesio

La presencia opcional de iones de magnesio puede utilizarse en la composición detergente cuando las composiciones se utilizan en agua ablandada que contiene algunos iones divalentes. Si se utilizan, los iones de magnesio preferiblemente se añaden a las composiciones de la presente invención como una sal de hidróxido, cloruro, acetato, sulfato, formiato, óxido o nitrato. Si se incluyen, los iones magnesio están presentes a un nivel activo de 0,01% a 1,5%, preferiblemente de 0,015% a 1%, más preferiblemente de 0,025% a 0,5%, en peso de la composición detergente líquida.

Disolvente

Las presentes composiciones pueden opcionalmente comprender un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen éteres y diéteres C₄₋₁₄, glicoles, glicoles alcoxilados, éteres de glicol C_{6-C16}, alcoholes aromáticos alcoxilados, alcoholes aromáticos, alcoholes alifáticos ramificados, alcoholes alifáticos ramificados alcoxilados, alcoholes C_{1-C5} alcoxilados lineales, alcoholes C_{1-C5} lineales, aminas, hidrocarburos y halohidrocarburos de alquilo y cicloalquilo C_{8-C14}, y mezclas de los mismos. Cuando está presente, la composición detergente líquida contendrá de 0,01% a 20%, preferiblemente de 0,5% a 20%, más preferiblemente de 1% a 10% en peso de la composición detergente líquida de un disolvente. Estos disolventes pueden utilizarse junto con un vehículo líquido acuoso, como el agua, o pueden utilizarse sin ningún vehiculante líquido acuoso estando presente.

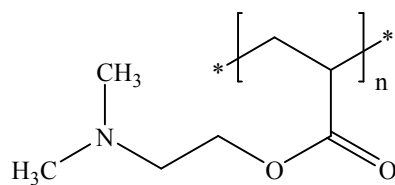
Hidrótopo

Las composiciones detergentes líquidas de la invención pueden opcionalmente comprender un hidrótopo en una cantidad eficaz de manera que las composiciones detergentes líquidas sean adecuadamente compatibles en agua. Los hidrótopos adecuados para su uso en la presente invención incluyen hidrótopos de tipo aniónico, especialmente xilensulfonato de sodio, potasio y amonio, toluensulfonato de sodio, potasio y amonio, cumensulfonato de sodio, potasio y amonio, y mezclas de los mismos, y compuestos relacionados, según se describen en US-3.915.903. Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención de forma típica comprenden de 0% a 15% en peso de la composición detergente líquida de un hidrótopo, o mezclas del mismo, preferiblemente de 1% a 10% y con máxima preferencia de 3% a 6% en peso.

Estabilizante de las jabonaduras polimérico

Las composiciones de la presente invención pueden de forma opcional contener un estabilizante de las jabonaduras polimérico. Estos estabilizantes de las jabonaduras poliméricos proporcionan mayor volumen y duración de las jabonaduras de las composiciones detergentes líquidas. Estos estabilizantes de las jabonaduras poliméricos pueden seleccionarse de homopolímeros de (N,N-dialquilamino) alquilésteres y ésteres de (N,N-dialquilamino) alquil acrilato. El peso molecular promedio en peso del reforzador de formación de las jabonaduras polimérico, determinado mediante cromatografía de filtración en gel convencional, es de 1000 a 2.000.000, preferiblemente de 5000 a 1.000.000, más preferiblemente de 10.000 a 750.000, más preferiblemente de 20.000 a 500.000, aún más preferiblemente de 35.000 a 200.000. El estabilizante de las jabonaduras polimérico puede estar presente opcionalmente en forma de una sal tanto orgánica como inorgánica, por ejemplo una sal de citrato, sulfato, o nitrato del éster de (N,N-dimetilamino)alquilacrilato.

Un estabilizante de las jabonaduras polimérico preferido son los ésteres de (N,N-dimetilamino)alquilacrilato, especialmente el éster de acrilato representado por la fórmula (VII):



(VII)

Si está presente en las composiciones, el reforzador de formación de las jabonaduras polimérico puede estar presente en la composición de 0,01% a 15%, preferiblemente de 0,05% a 10%, más preferiblemente de 0,1% a 5%, en peso de la composición detergente líquida.

Diaminas

Otro ingrediente opcional de las composiciones según la presente invención es una diamina. Dado que los hábitos y las prácticas del usuario de composiciones detergentes líquidas varían considerablemente, la composición preferiblemente contendrá de 0% a 15%, preferiblemente 0,1% a 15%, preferiblemente 0,2% a 10%, más preferiblemente 0,25% a 6%, más preferiblemente 0,5% a 1,5% en peso de dicha composición de al menos una diamina.

- 5 Las diaminas orgánicas preferidas son aquellas en las que tanto pK1 como pK2 están en el intervalo de 8,0 a 11,5, preferiblemente en el intervalo de 8,4 a 11, aún más preferiblemente de 8,6 a 10,75. Los materiales preferidos incluyen 1,3-bis(metilamino)-ciclohexano (pKa=10 - 10,5), 1,3 propano diamina (pK1=10,5; pK2=8,8), 1,6 hexano diamina (pK1=11; pK2=10), 1,3 pentano diamina (DYTEK EP®) (pK1=10,5; pK2=8,9), 2-metil 1,5 pentano diamina (DYTEK A®) (pK1=11,2; pK2=10,0). Otros materiales preferidos incluyen diaminas primaria/primaria con separadores de alquileo en el intervalo de C₄ a C₈. En general, se piensa que las diaminas primarias se prefieren frente a las diaminas secundarias y terciarias.

- 15 Definición de pK1 y pK2 - Tal como se utiliza en esta memoria, "pKa1" y "pKa2" son cantidades de un tipo colectivamente conocido por los expertos en la técnica como "pKa". El pKa se utiliza en esta memoria de la misma manera en que habitualmente es conocida por el experto en la técnica de la química. Los valores a los que se hace referencia en la presente memoria se pueden obtener de la bibliografía, como de "Critical Stability Constants: Volume 2, Amines" de Smith y Martel, Plenum Press, NY y Londres, 1975. Puede consultarse información suplementaria sobre el "pKa" en la bibliografía relevante de la empresa, como por ejemplo la información proporcionada por DUPONT®, un proveedor de diaminas. Como definición de trabajo en la presente memoria, el pKa de las diaminas se especifica para una solución acuosa a 25 °C y para una fuerza iónica entre 0,1 y 0,5 M.

20 Ácido carboxílico

- Las composiciones detergentes líquidas según la presente invención pueden comprender un ácido carboxílico lineal o cíclico o una sal de los mismos para mejorar el tacto de aclarado de la composición. La presencia de tensioactivos aniónicos, especialmente cuando están presentes en cantidades mayores en la zona de 15%-35% en peso de la composición, da como resultado que la composición transmita un tacto resbaladizo a las manos del usuario y a la vajilla. Esta sensación de untuosidad se reduce cuando se utiliza el ácido carboxílico según se define en la presente memoria, es decir el tacto de aclarado se vuelve rugoso.

- Los ácidos carboxílicos útiles en la presente invención incluyen ácidos cíclicos C₁₋₆ lineales o que contienen al menos 3 carbonos. La cadena lineal o cíclica que contiene carbono del ácido carboxílico o de la sal de este puede ser sustituida con un grupo sustituyente seleccionado del grupo que consiste en grupos hidroxilo, éster, éter, alifáticos que tienen de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono y mezclas de los mismos.

- Los ácidos carboxílicos preferidos son aquellos seleccionados del grupo que consiste en ácido salicílico, ácido maleico, ácido acetilsalicílico, ácido 3 metil salicílico, ácido 4 hidroxil isoftálico, ácido dihidroxifumárico, ácido 1,2, 4 benceno tricarbónico, ácido pentanoico y sales de los mismos y mezclas de los mismos. Si el ácido carboxílico existe en forma de sal, el catión de la sal se selecciona preferiblemente de metal alcalino, metal alcalinotérreo, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina y mezclas de los mismos.

- El ácido carboxílico o su sal, si está presente, preferiblemente está presente a un nivel de 0,1% a 5%, más preferiblemente de 0,2% a 1% y con máxima preferencia de 0,25% a 0,5%.

- Preferiblemente, las composiciones detergentes líquidas de la presente invención están formuladas como composiciones líquidas transparentes. El término "transparente" significa estable y transparente. Para conseguir composiciones transparentes es bien conocido el uso de disolventes e hidrotropos para aquellos familiarizados con la técnica de composiciones para lavavajillas líquidas de acción suave. Las composiciones detergentes líquidas preferidas de acuerdo con la invención son líquidos monofase transparentes aunque la invención también incluye productos transparentes y opacos que contienen fases dispersas tales como cuentas o perlas, como se describe en US-5.866.529, concedida a Erilli y col., y US-6.380.150, concedida a Toussaint y col., siempre que estos productos sean físicamente estables (es decir, no se separen) durante el almacenamiento.

Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención pueden ser acondicionadas en cualquier envasado adecuado para suministrar la composición detergente líquida para usar. Preferiblemente el embalaje es un embalaje transparente fabricado con vidrio o plástico.

Otros componentes opcionales:

- 50 Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención también pueden comprender una serie de otros ingredientes opcionales adecuados para usar en las composiciones detergentes líquidas tales como perfumes, tintes, opacificantes, enzimas, quelantes, espesantes y tamponadores del pH de manera que las composiciones detergentes líquidas de la presente invención generalmente tienen un pH de 4 a 14, preferiblemente de 6 a 13, con máxima preferencia de 6 a 10. Otra discusión sobre los ingredientes opcionales aceptables adecuados para usar en una composición detergente líquida de acción suave se puede encontrar en US-5.798.505.

Método de ensayo de la viscosidad

La viscosidad de la composición de la presente invención se mide en un viscosímetro Brookfield modelo n.º LVDVII+ a 20 °C. El vástago utilizado para estas mediciones es S31 con la velocidad apropiada para medir productos de diferentes viscosidades; p. ej., 12 rpm para medir productos de viscosidad superior a 1000 cps; 30 rpm para medir productos con viscosidades entre 500 cps – 1000 cps; 60 rpm para medir productos con viscosidades inferiores a 500 cps.

Ejemplos:

Tabla A – Composición detergente líquida para lavado de vajillas de acción suave

Composición	A*	B	C*	D*	E*	F	G*	H*	I
C ₁₂₋₁₃ AExS ¹	29,0	26,0	26,0	26,0	29,0	29,0	15,0	5,0	15,0
Óxido de amina C ₁₀₋₁₄	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	5,0	1,0	5,0
C ₁₁ E ₉ no iónico ²	-	2,0	2,0	-	-	-	-	2,0	-
LAS	-	-	2,0	-	-	-	14,0	13,0	14,0
PVAc injertado con PEG ⁶	0,1	0,5	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0
Disolventes incluyendo etanol, NaCl y/o polipropilenglicol	3,5	2,8	3,5	2,8	3,5	3,5	5,5	3,0	5,5
Diamina 1,3 BAC ³	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-
Polímero reforzador de las jabonaduras ⁴	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-
Polímero de polietilenimina alcoxilado ⁵	-	1,0	-	-	-	0,8	-	-	0,8
Agua y componentes minoritarios	Resto								

* fuera del intervalo reivindicado.

1: Alquil C₁₂₋₁₃ etoxisulfonato que contiene un promedio de 0,5 -3 grupos etoxi.

2: El tensioactivo no iónico puede ser tanto un tensioactivo alquil C₁₁ etoxilado que contiene 9 grupos etoxi como un tensioactivo alquil C₁₀ etoxilado que contiene 8 grupos etoxi.

3: 1,3, BAC es 1,3 bis(metilamino)-ciclohexano.

4: Homopolímero de (N,N-dimetilamino)etil metacrilato.

5: polímero de polietilenimina alcoxilado, PEI600 con 10 restos etoxi (EO) y restos 7 propoxi (PO) por nitrógeno de la cadena principal de la polietilenimina (NH) (Ejemplo 4) y/o un polímero como se ha descrito anteriormente en los Ejemplos 1-3.

6: Un polímero con injertos anfífilicos o cualquier mezcla de polímeros como se define a continuación de (i) a (iii) o se ha ilustrado según cualquiera de los Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 siguientes.

- 10
- (i) Una cadena principal de polietilenglicol con Mw de 6000 g/mol injertado a 70 °C con 60% de acetato de vinilo en peso del polímero resultante.
 - (ii) Una cadena principal de polietilenglicol con Mw de 6000 g/mol injertado a 70 °C con 60% de acetato de vinilo en peso del polímero resultante, y 40% de enlaces éster hidrolizados.
 - (iii) Una cadena principal de polietilenglicol con Mw de 12.000 g/mol injertado a 70 °C con 54% de acetato de vinilo y 6% de acrilato de butilo en peso del polímero resultante.

15 Se prepararon como se indica a continuación los siguientes 6 polímeros de injerto anfífilico. Los valores K pueden medirse en solución acuosa de NaCl al 3% en peso a 23 °C y una concentración de polímero de 1% en peso. Las masas molares medias y polidispersidades medias se determinan mediante cromatografía de filtración en gel usando un 0,5% en peso de solución de LiBr en dimetilacetamida como eluyente y/o polimetilmetacrilato (PMMA) como estándar.

Los grados de ramificación pueden determinarse mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C en sulfóxido de dimetilo deuterado a partir de las integrales de las señales de las posiciones de injerto y los grupos $-\text{CH}_2$ del polietilenglicol. Los valores referidos se refieren a todo el polietilenglicol presente en el producto, es decir, incluyendo polietilenglicol no injertado, y corresponden al número de cadenas laterales presentes en promedio por cada unidad de polietilenglicol.

5 Polímero de injerto 1

Un reactor de polimerización equipado con agitador y condensador de reflujo se carga inicialmente con 480 g de polietilenglicol (M_n 12.000) en atmósfera de nitrógeno y se funde a 70°C .

Después de añadir 16,0 g de acetato de vinilo y 0,2 g de peroxipivalato de terc-butilo, disuelto en 0,9 g de dipropilenglicol, y agitar durante 5 minutos más, se introducen de forma controlada 304 g de acetato de vinilo en 6 h (alimentación 1) y 4,0 g de peroxipivalato de terc-butilo, disuelto en 18 g de dipropilenglicol, en 7 h (alimentación 2) en paralelo continuamente con velocidades de flujo constante a temperatura interna de 70°C con agitación.

Una vez que la alimentación 2 ha terminado y la mezcla ha sido agitada a 70°C durante una hora más, se añaden 4,8 g de peroxipivalato de terc-butilo, disuelto en 9,0 g de dipropilenglicol, en 3 partes a 70°C continuando la agitación durante dos horas en cada caso. Además, se añaden 73 g de dipropilenglicol para reducir la viscosidad.

15 Se eliminan las cantidades residuales de acetato de vinilo mediante destilación a vacío a 70°C . Posteriormente, se establece un contenido en sólidos de 24,3% en peso añadiendo agua.

El polímero de injerto resultante tiene un valor de K de 28,4, una polidispersidad de 1,8 (peso molecular promedio en M_w 36.900, y peso molecular promedio en número M_n 21.000) y un grado de ramificación de 0,8% (correspondiente a 0,15 posiciones de injerto/50 unidades de EO).

20 Polímero de injerto 2

Un reactor de polimerización equipado con agitador y condensador de reflujo se carga inicialmente con 400 g de polietilenglicol (M_n 9000) en atmósfera de nitrógeno y se funde a 85°C .

Después de añadir 20,0 g de acetato de vinilo y 0,25 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en 0,9 g de dipropilenglicol, y agitando durante 5 minutos más, se introducen de forma controlada 380 g de acetato de vinilo en 6 h (alimentación 1) y 5,0 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en 18 g de dipropilenglicol, en 7 h (alimentación 2) en paralelo continuamente con velocidades de flujo constante a temperatura interna de 85°C con agitación.

Una vez que la alimentación 2 ha terminado y la mezcla ha sido agitada a 85°C durante una hora más, se añaden 6,0 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en 9,0 g de dipropilenglicol, en 3 partes a 85°C , continuando la agitación durante dos horas en cada caso. Además, se añaden 73 g de dipropilenglicol para reducir la viscosidad.

30 Se eliminan las cantidades residuales de acetato de vinilo mediante destilación a vacío a 85°C . Posteriormente, se establece un contenido en sólidos de 23,2% en peso añadiendo agua.

El polímero de injerto resultante tiene un valor de K de 24,0, una polidispersidad de 1,9 (M_w 37.000, M_n 19.500) y un grado de ramificación de 0,8% (corresponde a 0,20 posiciones de injerto/50 unidades de EO).

Polímero de injerto 3

35 Un reactor a presión de polimerización equipado con agitador y condensador de reflujo se carga inicialmente con 1000 g de polietilenglicol (M_n 6000) en atmósfera de nitrógeno y se funde a 90°C .

A continuación, se introducen de forma controlada 1500 g de acetato de vinilo con 6 h (alimentación 1) y 14,5 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en 60,5 g de tripropilenglicol, en 7 h (alimentación 2) en paralelo continuamente con caudales constantes a temperatura interna de 90°C con agitación.

40 Una vez que la alimentación 2 ha terminado y la mezcla ha sido agitada a 90°C durante una hora más, se añaden 17,1 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en 22,6 g de tripropilenglicol, en 3 partes a 90°C continuando la agitación durante dos horas en cada caso. Además, se añaden 73 g de dipropilenglicol para reducir la viscosidad.

Se eliminan las cantidades residuales de acetato de vinilo mediante destilación a vacío a 90°C . Posteriormente, se establece un contenido en sólidos de 22,8% en peso añadiendo agua.

45 El polímero de injerto resultante tiene un valor de K de 19,6, una polidispersidad de 1,9 (M_w 35.700 M_n , 18.800) y un grado de ramificación de 0,9% (corresponde a 0,33 posiciones de injerto/50 unidades de EO).

Polímero de injerto 4

Un reactor de polimerización equipado con agitador y condensador de reflujo se carga inicialmente con 480 g de polietilenglicol (M_n 12.000) en atmósfera de nitrógeno y se funde a 70°C .

- 5 Después de añadir 14,0 g de acetato de vinilo, se introducen de forma controlada 1,6 g de acrilato de butilo y 0,3 g de peroxipivalato de terc-butilo, disuelto en 0,9 g de dipropilenglicol y, agitando durante 5 minutos más, 274 g de acetato de vinilo en 6 h (alimentación 1), 30,4 g de acrilato de butilo en 6 horas (alimentación 2) y 6,0 g de peroxipivalato de terc-butilo, disueltos en 18 g de dipropilenglicol, en 7 h (alimentación 3) en paralelo continuamente con caudales constantes a temperatura interna de 70 °C con agitación.
- Una vez que la alimentación 3 ha terminado y la mezcla ha sido agitada a 70 °C durante una hora más, se añaden 7,2 g de peroxipivalato de terc-butilo, disuelto en 9,0 g de dipropilenglicol, en 3 partes a 70 °C continuando la agitación durante dos horas en cada caso. Además, se añaden 73 g de dipropilenglicol para reducir la viscosidad.
- 10 Se eliminan las cantidades residuales de monómero mediante destilación a vacío a 70 °C. Posteriormente, se establece un contenido en sólidos de 19,8% en peso añadiendo agua.
- El polímero de injerto resultante tiene un valor de K de 29,1, una polidispersidad de 1,9 (M_w 35.700, M_n 18.400) y un grado de ramificación de 0,7% (corresponde a 0,13 posiciones de injerto/50 unidades de EO).
- Polímero de injerto 5
- 15 Un reactor a presión de polimerización equipado con agitador y condensador de reflujo se carga inicialmente con 1175 g de polietilenglicol (M_n 4000) en atmósfera de nitrógeno y se funde a 90 °C.
- 20 Después de añadir 88,0 g de acetato de vinilo y 0,85 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en 3,5 g de tripropilenglicol, y agitación durante 5 minutos más, se añaden de forma controlada 1674 g de acetato de vinilo en 6 h (alimentación 1) y 17,0 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en 71 g de tripropilenglicol, en 7 h (alimentación 2) en paralelo continuamente con velocidades de flujo constante a temperatura interna de 90 °C con agitación.
- Una vez que la alimentación 2 ha terminado y la mezcla ha sido agitada a 90 °C durante una hora más, se añaden 39,0 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en 21,0 g de tripropilenglicol, en 3 partes a 70 °C continuando la agitación durante dos horas en cada caso. Además, se añaden 73 g de dipropilenglicol para reducir la viscosidad.
- 25 Se eliminan las cantidades residuales de acetato de vinilo mediante destilación a vacío a 90 °C. Posteriormente, se establece un contenido en sólidos de 23,4% en peso añadiendo agua.
- El polímero de injerto resultante tiene un valor de K de 17,9, una polidispersidad de 2,3 (M_w 26.800, (M_n 11.700) y un grado de ramificación de 0,6% (corresponde a 0,33 posiciones de injerto/50 unidades de EO).
- Polímero de injerto 6
- 30 Un reactor a presión de polimerización equipado con agitador y condensador de reflujo se carga inicialmente con 444 g de polietilenglicol (M_n 6000) en atmósfera de nitrógeno y se funde a 90 °C.
- 35 Después de añadir 0,55 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo, disueltos en 1,7 g de tripropilenglicol, y agitar durante 15 minutos más, se introducen de forma controlada 666 g de acetato de vinilo en 6 h (alimentación 1) y 7,22 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disueltos en 21,6 g de tripropilenglicol, en 6,5 h (alimentación 2) y también, comenzando 3 h después del comienzo de la alimentación 1, se introducen de forma controlada 233 g de 2-propilheptanol alcoxilado (1 mol de PO y 10 mol de EO/mol) en 3,5 h (alimentación 3) en paralelo continuamente con caudal constante a una temperatura interna de 90 °C con agitación.
- Después del final de las alimentaciones 2 y 3 y posterior agitación a 90 °C durante una hora más, se añaden 6,1 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disueltos en 18,25 g de tripropilenglicol, en 3 partes a 90 °C continuando la agitación durante dos horas en cada caso.
- 40 Se eliminan las cantidades residuales de acetato de vinilo mediante destilación a vacío a 90 °C. Posteriormente, se establece un contenido en sólidos de 86,9% en peso añadiendo agua.
- El polímero de injerto resultante tiene un valor de K de 17,6, una polidispersidad de 1,8 (M_w 35.700, M_n 20.000) y un grado de ramificación de 0,9% (correspondiente a 0,33 posiciones de injerto/50 unidades de EO).

REIVINDICACIONES

1. Un método para limpiar una vajilla con una composición detergente líquida de acción suave que comprende un polímero con injertos anfífilos; comprendiendo dicho proceso las etapas de aplicar dicha composición sobre dicha vajilla, en el que dicho polímero es un copolímero con injertos aleatorios que tiene una cadena principal hidrófila que comprende monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácidos C_{2-6} insaturados, éteres, alcoholes, aldehídos, cetonas o ésteres, unidades azúcar, unidades alcoxilo, anhídrido maleico y polialcoholes saturados tales como glicerol, y mezclas de los mismos, y cadenas secundarias hidrófobas seleccionadas del grupo que comprende un grupo alquilo C_{4-25} , polipropileno; polibutileno, un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico saturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono; un éster de alquilo C_{1-6} de un ácido acrílico o metacrílico; y una mezcla de los mismos, y en el que la composición comprende además de 0,01% a 10% en peso de la composición de un polímero de polietilenimina alcoxilado que comprende una cadena principal de polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 400 a aproximadamente 10.000 y el polímero de polietilenimina alcoxilado además comprende:
- (1) una o dos modificaciones por alcoxilación por átomo de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina mediante una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de 1 a 30 restos alcoxi por modificación, en el que el resto alcoxiterminal de la modificación por alcoxilación está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo $C1-C4$ o mezclas de los mismos;
- (2) una sustitución de un resto alquilo $C1-C4$ o de un resto bencilo y una o dos modificaciones por alcoxilación por átomo de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina mediante una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de 1 a 40 restos alcoxilo por modificación en el que el resto alcoxiterminal está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo $C1-C4$ o mezclas de los mismos; o
- (3) una combinación de los mismos.
2. Un método para limpiar una vajilla según la reivindicación 1, en el que el polímero se caracteriza además por ser un copolímero con injertos aleatorios que tiene una cadena principal hidrófila que comprende polietilenglicol de peso molecular de 4000 a 15.000, y de 50% a 65% en peso de cadenas secundarias hidrófobas formadas mediante la polimerización de al menos un monómero seleccionado de un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico saturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y/o un éster de alquilo C_{1-6} de ácido acrílico o metacrílico.
3. Un método para limpiar una vajilla según la reivindicación 2, en el que el polímero se caracteriza además por ser un copolímero con injertos aleatorios que tiene una cadena principal hidrófila que comprende polietilenglicol de peso molecular de 4000 a 15.000, y de 50% a 65% en peso de cadenas secundarias hidrófobas formadas mediante la polimerización de al menos un monómero seleccionado de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o acrilato de butilo.
4. Un método para limpiar una vajilla según la reivindicación 1, en el que el polímero de injerto se caracteriza además por estar basado en poli(óxidos de alquileo) solubles en agua que comprenden unidades de óxido de alquileo (A) como cadenas principal y secundaria formadas a partir de la polimerización de un componente éster de vinilo (B), teniendo dicho polímero un promedio de ≤ 1 sitio de injerto por 50 unidades de óxido de alquileo y masas molares medias M_w de 3000 a 100.000.
5. Un método para limpiar una vajilla según la reivindicación 4, en el que el polímero de injerto tiene una polidispersidad M_w/M_n de ≤ 3 .
6. Un método para limpiar una vajilla según las reivindicaciones 4-5, en el que el polímero de injerto comprende $\leq 10\%$ en peso de polivinil éster (B) en forma no injertada.
7. Un método para limpiar una vajilla según las reivindicaciones 4-6, en el que el polímero de injerto tiene
- (A) de 20% a 70% en peso de un poli(óxido de alquileo) soluble en agua como una cadena principal y
- (B) cadenas secundarias formadas mediante polimerización de radicales libres de 30% a 80% en peso de un componente de éster de vinilo compuesto de
- (B1) de 70% a 100% en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo y
- (B2) de 0% a 30% en peso de otro monómero insaturado etilénicamente
- en presencia de (A).
8. Un método para limpiar una vajilla según la reivindicación 4, en el que el polímero de injerto es un polímero con injertos anfífilos que se puede obtener mediante polimerización de radicales libres de

(B) de 30% a 80% en peso de un componente de éster de vinilo compuesto de

(B1) de 70% a 100% en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo y

(B2) de 0% a 30% en peso de otro monómero insaturado etilénicamente,

en presencia de

- 5 (A) de 20% a 70% en peso de un poli(óxido de alquileo) soluble en agua de una masa molar media M_n de 1500 a 20.000,
- (C) de 0,25% a 5% en peso, basado en el componente (B), de un iniciador formador de radicales libres, y
- (D) de 0% a 40% en peso, basado en la suma de componentes (A), (B) y (C), de un disolvente orgánico
- 10 a una temperatura media de polimerización a la que el iniciador (C) tiene una semivida de descomposición de 40 min a 500 min, se polimeriza de modo que la fracción de monómero de injerto no convertido (B) e iniciador (C) en la mezcla de reacción se mantiene constantemente en un defecto cuantitativo relativo al poli(óxido de alquileo) (A).
9. Un método para limpiar una vajilla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que de 0,01 ml a 150 ml de dicha composición detergente líquida se diluyen en de 2000 ml a 20.000 ml de agua, y la vajilla se sumerge en la composición diluida así obtenida y se limpia poniendo en contacto la superficie manchada de la vajilla con un paño, esponja, o artículo similar.
- 15
10. Un método para limpiar una vajilla según las reivindicaciones 1-8, en el que la vajilla se sumerge en un baño de agua o se mantiene bajo agua corriente y una cantidad eficaz de una composición detergente líquida se absorbe sobre un dispositivo, y el dispositivo con la composición detergente líquida absorbida se pone en contacto individualmente con la superficie de cada pieza de vajilla manchada.
- 20
11. Un método para limpiar una vajilla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición comprende de 1,0% a 50% en peso, preferiblemente de 5% a 40% en peso, más preferiblemente de 25% a 40% en peso, preferiblemente de 30% a 38% de uno o más tensioactivos en peso de la composición total.
12. Un método para limpiar una vajilla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición comprende al menos 5%, preferiblemente de 5% a 40% y más preferiblemente de 15% a 30% y aún más preferiblemente de 15% a 25% en peso de uno o más tensioactivos aniónicos en peso de la composición total.
- 25
13. Un método para limpiar una vajilla según la reivindicación 12, en el que el tensioactivo aniónico se selecciona del grupo que consiste en un tensioactivo aniónico de tipo sulfonato, un tensioactivo aniónico de tipo sulfato, y mezclas de los mismos; preferiblemente seleccionados de alquilsulfonato lineal, parafina sulfonato; sulfato de alcohol graso, sulfato de alquilo alcoxilado, y mezclas de los mismos; más preferiblemente seleccionado de alquilsulfonato lineal y/o parafina sulfonato, aún más preferiblemente es alquilsulfonato lineal.
- 30
14. Un método para limpiar una vajilla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición además comprende de 0,1% a 15% en peso de la composición detergente líquida de un óxido de amina.
15. Un método para limpiar una vajilla según la reivindicación 1, en el que las modificaciones por alcoxilación se seleccionan de restos etoxilo (EO), restos 1,2-propoxilo (1,2-PO), restos 1,3-propoxilo (1,3-PO), restos butoxilo (BO), y combinaciones de los mismos.
- 35
16. Un método para limpiar una vajilla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las modificaciones por alcoxilación se seleccionan de restos etoxilo, restos en bloque de etoxilo/propoxilo.
17. Un método para limpiar una vajilla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las modificaciones por alcoxilación son restos en bloque de etoxilo/propoxilo que tienen un grado de etoxilación promedio de 5 a 15 y un grado de propoxilación promedio de 1 a 16.
- 40