

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 222**

51 Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011 E 11720503 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2571971**

54 Título: **Composición de limpieza con eliminación de manchas mejorada**

30 Prioridad:

19.05.2010 NL 2004743
19.05.2010 EP 10163222

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.09.2015

73 Titular/es:

ITALMATCH CHEMICALS S.P.A. (100.0%)
Via Pietro Chiesa 7/13
16149 Genova, IT

72 Inventor/es:

LÉONARD, ISABELLE;
KOCHOWSKI, VALÉRIE;
BONNECHÈRE - DELSTANCHE, GENEVIÈVE y
HENRY, OLIVIER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 545 222 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

Composición de limpieza con eliminación de manchas mejorada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general al campo de las composiciones de limpieza. En particular, la presente invención se refiere a una composición de limpieza adecuada para la eliminación de manchas. La presente invención también se refiere al uso de la composición de limpieza en la limpieza de superficies domésticas y/o institucionales e industriales.

Descripción de la técnica relacionada

10 Los limpiadores tradicionales usados para limpiar superficies en entornos industriales e instituciones tales como el lavado de coches, lavaplatos automáticos, detergentes para la ropa, limpiadores CIP, se basan en el uso de limpiadores alcalinos que contienen agentes quelantes tales como ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiaminetetraacético (EDTA) y fosfonatos para controlar los iones de dureza del agua. El NTA es, con mucho, el más utilizado en estas aplicaciones. Los agentes quelantes se usan para controlar los iones de dureza del agua, tales como el Ca^{2+} y Mg^{2+} proporcionando la inhibición de la formación de incrustaciones en agua dura, al mantener
15 estos iones en solución. Los agentes quelantes proporcionan un control adicional de otros iones bivalentes y trivalentes tales como iones de manganeso, cobre y hierro. Esto es de suma importancia cuando las composiciones de limpieza contienen blanqueadores de oxígeno. De hecho, estos iones actúan como catalizadores para la descomposición de dichos blanqueadores. La adición de agentes quelantes eficaces de iones metálicos proporciona la estabilización de los blanqueadores.

20 Las composiciones de limpieza a veces también contienen polímeros policarboxílicos que proporcionan la dispersión de la suciedad. Esto incrementa adicionalmente el rendimiento limpiador al mantener la suciedad en solución. La suciedad se elimina entonces fácilmente mediante aclarado. Los polímeros usados de forma más generalizada en dichas aplicaciones son homopolímeros de poliacrilato de pesos moleculares relativamente bajos y/o copolímeros de poliacrilato de mayores pesos moleculares.

25 Cambios regulatorios recientes sobre el NTA (clasificación como principio carcinógeno) así como la necesidad de convertir las composiciones de limpieza en una formulación más segura y más ecológica están obligando a los formuladores a encontrar alternativas a los agentes quelantes convencionales tales como el NTA y el EDTA. En el mercado se pueden encontrar diferentes alternativas, pero la estrategia de sustitución simple no proporciona resultados satisfactorios en cuanto a la eliminación de manchas.

30 El documento WO 2008/132133 desvela un detergente para lavavajillas sin fosfato que contiene el 0,01-20 % en peso de al menos un alcoxilato de alcohol específico, el 0,01-10 % en peso de al menos un etoxilato de alcohol específico, el 0-15 % en peso de al menos un polímero que contiene un grupo sulfonato, el 0-15 % en peso de al menos un policarboxilato modificado hidrofílicamente, el 0-8 % en peso de al menos un policarboxilato, el 1-50 % en peso de al menos un agente formador de complejos y el 0,1-60 % en peso de al menos un aditivo adicional, con los
35 componentes (A), (B), (C), (D), (E), (F) y (G) que suman el 100 %.

El documento WO 2006/029806 desvela una formulación limpiadora sin fosfato para una máquina lavavajillas que contiene los siguientes componentes: (a) el 1-20 % en peso de policarboxilato hidrofóbicamente modificado, (b) el 1-50 % en peso de agente formador de complejos, (c) el 1-15 % en peso de detergentes no iónicos de bajo contenido en espuma, (d) el 0,1-30 % en peso de blanqueador y, opcionalmente, un activador de blanqueo, (e) el 0-60 % en
40 peso de detergentes adicionales, (f) el 0-8 % en peso de enzimas, (g) el 0-50 % en peso de uno o varios tipos de aditivos, en la que de (a) a (g) es igual al 100 % en peso.

El documento de Estados Unidos 2008/0221006 desvela una composición de limpieza alcalina que comprende una fuente de alcalinidad, un sistema tensioactivo biodegradable y un agente quelante biodegradable. La influencia del agente biodegradable sobre la actividad anti-microbiana es insignificante a temperatura ambiente o temperatura
45 elevada.

El documento EP-A 1.655.362 desvela composiciones que comprenden policarboxilatos poliméricos solubles en agua. Dichas composiciones pueden incluir agentes formadores de complejos y alcalinizantes. Dichos alcalinizantes se usan en una cantidad del 2 % en peso al 8 % en peso. El documento EP-A 2.045.317 desvela composiciones que comprenden enzimas de unión a calcio y agentes formadores de complejos.

50 El documento WO 2009/020546 desvela una composición detergente neutra acuosa concentrada para su uso en la limpieza de instrumentos médicos y componentes metálicos que tiene propiedades de control de incrustaciones y de inhibición de la corrosión. La composición comprende al menos un tensioactivo, al menos un componente de control de incrustaciones, al menos un inhibidor de la corrosión, un sistema tamponante y agua.

55 Las composiciones de limpieza conocidas en la técnica presentan varias desventajas tales como una baja eficiencia en la eliminación de manchas, toxicidad o malas propiedades de biodegradabilidad. Así, existe la necesidad de una

composición de limpieza eficaz adecuada para la limpieza de superficies domésticas y/o industriales e institucionales. En resumen, existe la necesidad de composiciones de limpieza eficaces para la limpieza de superficies que tengan un mejor comportamiento limpiador respecto a los productos disponibles actualmente, sean biodegradables, no tóxicas, no carcinógenas o rentables.

- 5 La presente invención tiene por objeto proporcionar composiciones de limpieza que superen los inconvenientes anteriormente mencionados de la técnica anterior. En particular, la presente invención tiene por objeto proporcionar composiciones de limpieza que sean respetuosas con el medioambiente y presenten una mejor eliminación de manchas.

Sumario de la invención

- 10 Una ventaja de la invención es proporcionar composiciones de limpieza con una mejor eliminación de manchas que comprende uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato y un polímero dispersante hidrolizable. Otra ventaja de la presente invención es proporcionar composiciones de limpieza en las que el agente quelante biodegradable de aminocarboxilato y el polímero dispersante hidrolizable sean respetuosos con el medioambiente. Otra ventaja de la presente invención es proporcionar una composición de limpieza que presente
- 15 sinergia entre el agente quelante biodegradable de aminocarboxilato y el polímero dispersante hidrolizable. Otra ventaja de la presente invención es proporcionar composiciones de limpieza con un polímero dispersante hidrolizable. Otra ventaja de la presente invención es proporcionar composiciones de limpieza con una baja toxicidad.

- 20 De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona una composición de limpieza que tiene un pH superior a 9 caracterizada por que la composición de limpieza comprende:

- (I) un polímero dispersante hidrolizable, y
- (II) del 2 al 30 % en principio activo de uno o más quelantes biodegradables de aminocarboxilato,

en la que dicho polímero está seleccionado del grupo constituido por agentes de fructano carboxilados. En particular, dicha composición de limpieza es una composición alcalina.

- 25 La composición de la presente invención opcionalmente además puede contener un componente (III) que comprende uno cualquiera, o una combinación de, principios convencionales muy conocidos en materia de las composiciones de limpieza.

- El término "hidrolizable" como se usa en el presente documento significa que el esqueleto del polímero es susceptible a la hidrólisis, es decir, que el polímero comprende un policondensado que contiene enlaces éter, éster y/o amida. El término "dispersante" como se usa en el presente documento significa que el polímero es capaz de dispersar partículas de suciedad en el medio de limpieza acuoso. El término "biodegradable" como se usa en el presente documento significa que el agente quelante de aminocarboxilato puede ser degradado por microorganismos, preferentemente, que es fácilmente biodegradable de acuerdo con cualquiera de las Directrices para el ensayo de compuestos químicos 301 de la OCDE, procedimientos de la A a la F. El término "agente quelante" como se usa en el presente documento significa que el compuesto es capaz de unirse a un único átomo central cargado positivamente, preferentemente a un catión metálico tal como Ca^{2+} o Mg^{2+} .
- 30
- 35

- La composición de limpieza de la presente invención mejora la eliminación de manchas debido a la combinación sinérgica y específica de un polímero dispersante y uno o más agentes quelantes. Otra ventaja de la composición de limpieza es que la composición de limpieza acuosa puede estar libre de varios compuestos de fósforo, tales como fosfonatos, fosfatos, polifosfatos. Como se ha mencionado anteriormente, las composiciones de limpieza de la presente invención sorprendentemente producen resultados sinérgicos con respecto al comportamiento limpiador. Se obtienen resultados inesperados con respecto a la eliminación de manchas.
- 40

- De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona el uso de la composición de limpieza de acuerdo con la presente invención para la eliminación de manchas. De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un procedimiento para la limpieza de una superficie que comprende la etapa de puesta en contacto de la superficie con una composición de la invención.
- 45

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1A y la Figura 1B son gráficos comparativos que representan la eliminación de manchas (ΔE) obtenida en presencia de diversas composiciones sobre una mezcla de almidón y manchas de café, respectivamente. Estas figuras ilustran la sinergia observada entre un polímero dispersante hidrolizable (carboximetilululina) y un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (ácido metilglicindiacético – MGDA).
- 50 La Figura 2A y la Figura 2B son gráficos comparativos que representan la eliminación de manchas (ΔE) obtenida en presencia de diversas composiciones sobre una mezcla de almidón y manchas de café, respectivamente. Estas figuras ilustran la sinergia observada entre un polímero dispersante hidrolizable (carboximetilululina) y un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (ácido glutámico diacético – GLDA).
- 55 La Figura 3A y la Figura 3B son gráficos comparativos que representan la eliminación de manchas (ΔE) obtenida

sobre una mezcla de almidones por diversas composiciones en presencia del 75 % de una solución de hidróxido sódico.

Descripción detallada de la invención

5 De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona una composición de limpieza caracterizada porque la composición es una composición alcalina y comprende:

- (I) un polímero dispersante hidrolizable, y
- (II) del 2 al 30 % en principio activo de uno o más quelantes biodegradables de aminocarboxilato

en la que dicho polímero está seleccionado del grupo que consiste en componentes fructano carboxilados.

10 Preferentemente, la composición de limpieza es una composición alcalina acuosa. El pH de la composición de limpieza es superior a 9, preferentemente superior a 11. Las composiciones de limpieza de la presente invención se pueden usar a una temperatura que oscila entre 20 °C y 95 °C, preferentemente entre 40 °C y 90 °C.

15 La alcalinidad de la composición se puede controlar añadiendo componente alcalino a la composición. Dicho componente alcalino puede ser un hidróxido alcalino, un carbonato alcalino, un hidróxido alcalinotérreo, un carbonato alcalinotérreo, o sus mezclas. Ejemplos no limitantes de componentes alcalinos son NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, LiOH, Li₂CO₃, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, MgCO₃, CaCO₃. La cantidad de componente alcalino en la presente composición puede oscilar entre el 10 % en peso y el 85 % en peso, preferentemente entre el 10 % en peso y el 75 % en peso.

20 Aunque los porcentajes para los componentes de las composiciones de limpieza acuosas como se describen en el presente documento se consideran óptimos, están permitidas ciertas variaciones en el intervalo. Cabe señalar que estos intervalos más amplios para componentes individuales de la composición de la invención contemplan que la composición se prepare en forma de concentrado con su posterior dilución según sea necesario. Tanto la forma concentrada como diluida se encuentran dentro del ámbito de la invención.

25 El número de agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato dentro de la composición de limpieza puede oscilar entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 5. Más preferentemente, la composición de limpieza comprende un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato. De manera alternativa, la composición de limpieza puede comprender dos agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato.

30 El término "sustituido" como se usa en la presente invención significa que uno o más hidrógenos del átomo correspondiente están sustituidos con una selección de sustituyentes, siempre que la valencia de dicho átomo correspondiente no supere su valencia normal, y que la sustitución dé lugar a un compuesto estable químicamente, es decir, un compuesto robusto capaz de sobrevivir a su identificación a partir de la mezcla de reacción con un grado de pureza aceptable.

Cuando se indica el número de sustituyentes, el término "uno o más" significa desde un sustituyente hasta el número de sustitución más elevado posible, es decir, la sustitución de un hidrógeno hasta la sustitución de todos los hidrógenos con los sustituyentes.

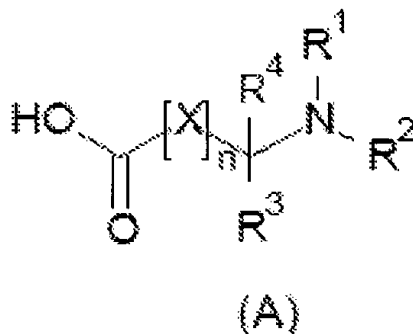
35 El término "radical hidrocarburo C₁-C₁₀ lineal, ramificado o cíclico" como se usa en el presente documento se refiere a un radical de hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono. Por ejemplo, el radical hidrocarburo se refiere, pero no está limitado a, los radicales metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, i-pentilo, neo-pentilo, t-pentilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 1-metil-1-etil-n-pentilo, 1,1,2-trimetil-n-propilo, 1,2,2-trimetil-n-propilo, 3,3-dimetil-n-butilo, 1-heptilo, 2-heptilo, 1-etil-1,2-dimetil-n-propilo, 1-etil-2,2-dimetil-n-propilo, 1-octilo, 3-octilo, 4-metil-3-n-heptilo, 6-metil-2-n-heptilo, 2-propil-1-n-heptilo, 2, 4,4-trimetil-1-n-pentilo, 1-nonilo, 2-nonilo, 2,6-dimetil-4-n-heptilo, 3-etil-2,2-dimetil-3-n-pentilo, 3,5,5-trimetil-1-n-hexilo, 1-decilo, 2-decilo, 4-decilo, 3,7-dimetil-1-n-octilo, 3,7-dimetil-3-n-octilo. El radical puede estar sustituido. Por ejemplo, el término "radical hidrocarburo C₁₋₆" se refiere a un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 6 átomos de carbono e incluye, pero no está limitado a, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, i-pentilo, neo-pentilo, t-pentilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo. Por ejemplo, el término "radical hidrocarburo C₁₋₃" indica un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 3 átomos de carbono y se refiere, pero no está limitado a, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo.

45 El término "heterocíclico" se refiere a un heterocicloalquilo o a un radical heteroarilo. El término "heterocicloalquilo" se refiere a un sistema de anillo monocíclico monovalente saturado o parcialmente insaturado. Preferentemente, el heterocicloalquilo puede ser un heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros, es decir, un anillo monocíclico monovalente que contiene uno o dos heteroátomos en el anillo seleccionados entre N, O y S. Ejemplos de restos de heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros son tetrahidropirano, tetrahidrotiopirano, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidinilo, y piperazinilo. Los ejemplos preferidos son morfolinilo, piperidinilo o piperazinilo. El término "heteroarilo" como se define en el presente documento indica un sistema de anillo aromático monovalente, monocíclico o bicíclico, preferentemente monocíclico, de 5 o 6 átomos en el anillo que contiene uno, dos, o tres heteroátomos en el anillo seleccionados entre N, O, y S, siendo el resto de los

átomos del anillo átomos de carbono. Los ejemplos de restos heteroarilo incluyen, pero no están limitados a, tiofenilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, [1,2,4]oxadiazolilo, [1,3,4]oxadiazolilo, [1,2,4]triazolilo, [1,2,3]triazolilo, tetrazolilo, piridinilo, pirimidinilo, pirazinilo o piridazinilo.

5 El término "grupos aromáticos" como se usa en el presente documento se refiere a grupos poliinsaturados que tienen uno o más anillos condensados o unidos covalentemente, que contienen de 6 a 10 átomos de carbono, en los que el anillo es aromático. El grupo aromático puede estar sustituido. Por ejemplo, el grupo aromático puede ser fenilo o naftilo.

En una realización preferida, en la composición de limpieza de acuerdo con la presente invención, dichos uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) tienen la fórmula general (A), o una de sus sales:



10

en la que

15 R^1 y R^2 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarburo C_1-C_{10} lineales, ramificados o cíclicos que llevan uno o más grupos ácido carboxílico y sus sales, R^3 y R^4 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, COOH y radicales hidrocarburo C_1-C_{10} lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que son radicales no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes, dichos sustituyentes que están seleccionados del grupo que consiste en OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH, SR', NH₂, NR'₂, CONH₂, CONR'₂, grupos heterocíclicos C₅-C₆, grupos C_1-C_{10} lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos no sustituidos o sustituidos con uno o más restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH y/o SR' en los que R' es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} lineal, ramificado, cíclico o aromático, n es un número entero de 0 a 10, y X es un grupo metileno sustituido o no sustituido.

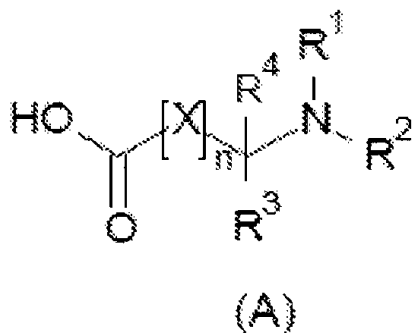
20

Preferentemente, los agentes quelantes de aminocarboxilato (II) de fórmula general (A) no puede ser un compuesto en el que los sustituyentes R^1 y R^2 son simultáneamente hidrógeno.

25 El término "grupo metileno" se refiere a un radical hidrocarbilo que tiene un átomo de carbono. El grupo metileno puede estar no sustituido y puede ser un resto -CH₂. De manera alternativa, el grupo metileno puede estar sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH, SR', NH₂, NR'₂, CONH₂, CONR'₂, grupos heterocíclicos C₅-C₆ y grupos C_1-C_{10} lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos no sustituidos o sustituidos con uno o más restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH y/o SR' en los que R' es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} lineal, ramificado, cíclico o aromático.

30

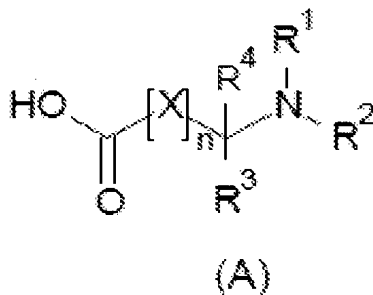
En una realización preferida, dicho uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) tienen la fórmula general (A), o una de sus sales:



35 en la que R^1 y R^2 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarburo C_1-C_3 lineales, ramificados o cíclicos que llevan uno o más grupos ácido carboxílico y sus sales, R^3 y R^4 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, COOH y radicales

5 hidrocarburo C₁-C₁₀ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que son radicales no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes, dichos sustituyentes que están seleccionados del grupo que consiste en OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH, SR', NH₂, NR'₂, CONH₂, CONR'₂, grupos heterocíclicos C₅-C₆ y grupos C₁-C₁₀ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos no sustituidos o sustituidos con uno o más restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH y/o SR' en los que R' es un grupo hidrocarburo C₁-C₁₀ lineal, ramificado, cíclico o aromático,
 n es un número entero de 0 a 10, y
 X es un grupo metileno sustituido o no sustituido.

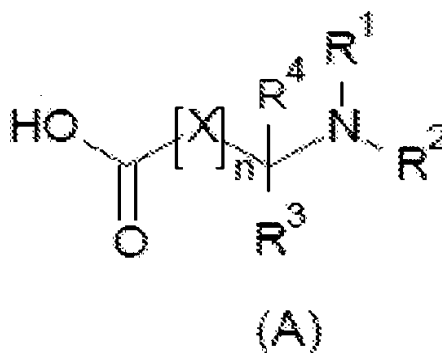
10 En una realización más preferida, dicho uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) tiene la fórmula general (A), o una de sus sales:



en la que

15 R¹ y R² están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarburo C₁-C₃ lineales, ramificados o cíclicos que llevan uno o más grupos ácido carboxílico y sus sales,
 R³ y R⁴ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, COOH y radicales hidrocarburo C₁-C₆ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que son radicales no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes, dichos sustituyentes que están seleccionados del grupo que consiste en OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH, SR', NH₂, NR'₂, CONH₂, CONR'₂, grupos heterocíclicos C₅-C₆ y grupos C₁-C₆ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, no sustituidos o sustituidos con uno o más restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH y/o SR' en los que R' es un grupo hidrocarburo C₁-C₆ lineal, ramificado, cíclico o aromático,
 n es un número entero de 0 a 4, y
 X es un grupo metileno sustituido o no sustituido.

25 En una realización particularmente preferida, dicho uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) tiene la fórmula general (A), o una de sus sales:



en la que

30 R¹ y R² están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarburo C₁-C₃ lineales, ramificados o cíclicos que llevan uno o más grupos ácido carboxílico y sus sales,
 R³ y R⁴ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, COOH y radicales hidrocarburo C₁-C₃ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que son radicales no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes, dichos sustituyentes que están seleccionados del grupo que consiste en OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH, SR', NH₂, NR'₂, CONH₂, CONR'₂, grupos heterocíclicos C₅-C₆ y grupos C₁-C₆ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos no sustituidos o sustituidos con uno o más restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH y/o SR' en los que R' es un grupo hidrocarburo C₁-C₃, lineal, ramificado, cíclico o aromático,
 n es un número entero de 0 a 2, y
 X es un grupo metileno sustituido o no sustituido.

- 5 En una realización preferida, dicho uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato tienen al menos dos sustituyentes ácido carboxílico sobre el átomo(s) de carbono en posición alfa o en posición beta del átomo de nitrógeno. Preferentemente, dicho uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato tienen al menos dos sustituyentes ácido carboxílico sobre el átomo(s) de carbono en posición alfa del átomo de nitrógeno.
- En una realización preferida, dicho uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) están seleccionados del grupo constituido por ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutámico diacético (GLDA), ácido iminodisuccínico (IDS), sus sales, y sus mezclas.
- 10 El agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (II) puede estar en forma de sal. Preferentemente, la sal es una sal alcalina, de amonio o de amina, en particular una sal de sodio o de potasio. Cuando el agente quelante tiene más de un resto ácido carboxílico, el uno o más restos ácidos carboxílicos pueden estar en forma de sal.
- La composición de limpieza de la presente invención comprende un polímero dispersante hidrolizable (I) que está seleccionado del grupo constituido por componentes fructano carboxilados.
- 15 La composición de limpieza de la presente invención comprende un polímero dispersante hidrolizable (I) que es un componente fructano carboxilado seleccionado del grupo constituido por:
- a) carboxialquilfructano que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo,
 - b) dicarboxifrufructano que tiene un grado de oxidación (GO) de entre el 10 y el 100 % expresado como porcentaje molar de unidades de monosacáridos convertidas en los análogos dicarboxílicos correspondientes,
 - c) 6-carboxifrufructano,
 - 20 d) ácido fructano policarboxílico, que tiene un grado de carboxialquilación o carboxiacilación de entre 0,2 y 3,0, y
 - e) sus mezclas.
- Los fructanos usados como material de partida para producir los fructanos carboxilados usados como componente (I) son oligo- y polisacáridos que tienen una mayoría de unidades de anhidrofructosa, y pueden tener una distribución de longitud de cadena polidispersa y pueden ser de cadena lineal o ramificada. Preferentemente, el fructano contiene principalmente enlaces beta-2,1, como en la inulina. Los fructanos, y la inulina preferida, usados como material de partida para la producción del componente (I) pueden ser productos obtenidos directamente a partir de una fuente vegetal u otra fuente, así como productos en los que la longitud de cadena promedio se ha modificado, incrementada o reducida, mediante fraccionamiento, síntesis enzimática o hidrólisis.
- 25 Los fructanos carboxilados con la longitud de cadena promedio modificada, y adecuados para su uso como componente (I) de acuerdo con la tecnología de la invención, se pueden preparar a partir de fructanos con una longitud de cadena incrementada enzimáticamente, productos de hidrólisis de fructano que tienen cadenas acortadas y productos fraccionados que tienen una longitud de cadena modificada. El fraccionamiento de fructanos tales como la inulina se puede conseguir, por ejemplo, por medio de técnicas conocidas que incluyen la cristalización a baja temperatura (véase documento WO 94/01849), columna cromatográfica (véase documento WO 94/12541), filtración en membrana (véase documento EP-A-0440074, EP-A-0627490) o precipitación selectiva con alcohol. La hidrólisis para producir fructanos más cortos se puede realizar, por ejemplo, enzimáticamente (endo-insulasa), químicamente (agua y ácido) o mediante catálisis heterogénea (columna ácida). Los fructanos reducidos, oxidados, hidroxialquilados y/o reticulados también pueden representar materiales de partida adecuados para producir los fructanos carboxilados usados como componente (I). Los fructanos tienen una longitud de cadena promedio (grado de polimerización, GP) de al menos 3 a 1000 aproximadamente. Preferentemente, la longitud de cadena promedio se encuentra entre 3 y 60, más en particular entre 5 y 30 unidades de monosacárido. Un fructano preferido es la inulina (beta-1,2-fructano) o una inulina modificada, y estas inulinas carboxiladas preferidas e inulinas modificadas se preparan en consecuencia.
- 30 Los dicarboxifrufructanos se pueden obtener mediante la oxidación del material de fructano en bruto, y en consecuencia las dicarboxi-inulinas preferidas se pueden obtener mediante la oxidación del material de inulina en bruto. Las unidades de anhidrofructosa se convierten, con la apertura del anillo, en unidades de dicarboxi(hidroetoxi)etilenoxi. La oxidación se puede producir en una etapa con hipohalito, como se describe en el documento WO 91/17189, o en dos etapas con peryodato y clorito, como se describe en el documento WO 95/12619. Los grados de oxidación (GO) preferidos se encuentran en el intervalo del 20 al 90 %, siendo el GO el porcentaje (molar) de unidades de monosacárido convertidas en los análogos dicarboxílicos correspondientes.
- 35 El ácido policarboxílico fructano preferentemente es el ácido policarboxílico inulina que se puede preparar mediante la oxidación y carboxialquilación sucesiva del material de partida seleccionado. El material tiene un GO (grado de oxidación) de entre 0,2 y 2,0 y un grado de sustitución de carboxialquilo/acilo de entre 0,2 y 3, preferentemente entre 1,5 y 2,7.
- 40 El 6-carboxifrufructano preferentemente es 6-carboxi-inulina, que es un material muy conocido. Se puede obtener mediante oxidación de acuerdo con el procedimiento del documento WO 95/07303.
- 45
- 50
- 55

5 En una realización preferida, el componente fructano carboxilado está seleccionado entre carboxialquilinulina que tiene 1 o 2 átomos de carbono en el resto alquilo (por ejemplo, carboximetilnulina y/o carboxietilnulina) y que tiene un grado de sustitución de entre 1,5 y 2,7. La carboximetilnulina se puede preparar mediante la reacción de fructano con ácido cloroacético como se describe en el documento WO 95/15984 o en el documento EP 1.713.831. La carboxietilnulina se puede preparar de acuerdo con el procedimiento del documento WO 96/34017.

Por tanto, en una realización preferida, el polímero dispersante (I) está seleccionado del grupo constituido por carboxialquilinulina que tiene 1 o 2 átomos de carbono en el resto alquilo y que tiene un grado de sustitución de entre 1,5 y 2,7.

10 En una realización preferida, el componente fructano carboxilado es carboximetilnulina que tiene un grado de sustitución de entre 1,5 y 2,7. Más preferentemente, el polímero dispersante hidrolizable (I) es carboximetilnulina que tiene un grado de sustitución de entre 1,5 y 2,7.

La relación ponderal entre los componentes (I) y (II) puede estar en el intervalo de 30:1 a 1:100. Preferentemente, la relación ponderal entre los componentes (I) y (II) se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1:100.

15 El porcentaje en principio activo de agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato en la composición de limpieza se encuentra en el intervalo del 2 % al 30 %.

En una realización preferida, el porcentaje en principio activo de polímero dispersante, en la composición de limpieza, se encuentra en el intervalo del 0,15 % al 5 %. Preferentemente, el porcentaje en principio activo de polímero dispersante (I) se encuentra en el intervalo del 0,3 % al 2 %.

20 De acuerdo con un segundo aspecto, la composición de limpieza de la presente invención se usa para la eliminación de manchas. La composición de limpieza de acuerdo con la invención se puede usar en la limpieza de superficies institucionales e industriales. La composición de limpieza de acuerdo con la invención se puede usar en la limpieza de superficies domésticas. El término "aplicaciones industriales" comprende cualquier aplicación de limpieza realizada en la industria, incluyendo sin limitación, la limpieza y el lavado de vehículos, paredes, suelos, azulejos, superficies de acero inoxidable, lavabos, máquinas incluyendo, por ejemplo, tanques de almacenamiento, tubos y tuberías como los que se usan en la industria, sometidos a instalaciones de procesamiento y producción, tales como los que se usan en la industria de procesamiento de alimentos, cocinas comedores, o mataderos. El término "aplicaciones institucionales" comprende cualquier aplicación de limpieza realizada fuera de la industria, incluyendo, sin limitación, la limpieza y lavado de materias en servicio de limpieza, hoteles, hospitales, aeropuertos y similares, tales como la limpieza y lavado de paredes, suelos, azulejos y similares, superficies de acero inoxidable, lavabos, bandejas y platos, cubiertos, ollas y sartenes, vajilla y cristalería. El término "limpieza de superficies duras domésticas" comprende cualquier aplicación de limpieza fuera de la industria que se realice por un no profesional (tal como ama de casa). El procedimiento de limpieza de la invención se puede aplicar en todos esos usos.

35 Las composiciones de limpieza de la presente invención opcionalmente además contienen principios y adyuvantes de un componente (III) que comprende uno cualquiera, o combinaciones de, principios detergentes seccionados entre aditivos, disolventes, perfumes, abrillantadores ópticos, otros agentes dispersantes, agentes de ajuste del pH, suavizantes de fibras, reguladores de espuma, colorantes, inhibidores de transferencia de colorantes, enzimas y agentes anti-redeposición y componentes detergentes adicionales muy conocidos en la técnica. Cualquiera de dichos componentes se usa por su funcionalidad conocida a niveles conocidos. La elección de cualquiera de dichos componentes, naturalmente, variará dependiendo del estado físico, el pH y las propiedades de aplicación de una composición dada. Preferentemente, el componente (III), y, por lo tanto, la composición de la invención, no contiene NTA y/o EDTA, y más preferentemente ni NTA ni EDTA.

40 En una realización preferida adicional, la composición de la invención está libre de compuestos de fósforo, tales como fosfonatos, fosfatos, polifosfatos. En una realización particularmente preferida, la composición de la invención está libre de compuestos de fósforo, NTA y EDTA.

45 **Ejemplo**

Ensayo de eliminación de manchas

50 El principio del ensayo es el siguiente: baldosas de melamina de colores estandarizados manchadas se empapan, con agitación constante y definida, en un vaso de precipitados que contiene la composición de limpieza a evaluar a 2 g/l. El vaso de precipitados (que contiene la baldosa manchada y la composición de limpieza) se pone en un horno equipado con una placa de agitación. La temperatura se mantiene constante. El porcentaje de principio activo que se menciona en los siguientes ejemplos es el porcentaje calculado en la composición de limpieza antes de la dilución a 2 g/l.

55 Todos los resultados detallados a continuación se obtuvieron en las siguientes condiciones: dureza del agua (40°FH), temperatura inicial (95 °C), temperatura del horno (60 °C), tiempo de contacto (20 minutos), y en agitación a 100 rpm. La eliminación de manchas (ΔE) se determinó por medio de un dispositivo de medición óptico (spectro-guide 45/0 gloss de BYK Additives & Instruments). La eliminación de manchas (ΔE) era un procedimiento de cálculo

conocido basado en las lecturas del medidor de la diferencia de color que se usa para las manchas de colores y los tejidos de colores. La fórmula es la siguiente:

$$\Delta E = [(L \text{ lavada} - L \text{ manchada})^2 + (a_L \text{ lavado} - a_L \text{ manchado})^2 + (b_L \text{ lavado} - b_L \text{ manchado})^2]^{1/2}$$

en la que L representa el brillo

5 a representa + rojo (valor positivo)/- verde (valor negativo)

b representa + amarillo (valor positivo)/- azul (valor negativo).

En los siguientes ejemplos, la desviación típica de la eliminación de manchas (ΔE) era de 1,2.

10 En los ejemplos que se detallan a continuación, se adquirió ácido metilglicindiacético (MGDA) de BASF (serie Trilon[®] M), ácido glutámico diacético (GLDA) de Akzo Nobel (serie Dissolvine[®] GL). La carboximetilululina fue suministrada por Dequest AG (serie Dequest[®] PB) y el polímero de ácido poliacrílico por Rohm & Haas (Acusol[®]445N). Los Ejemplos 1 a 4 se realizaron en condiciones institucionales e industriales.

Ejemplo 1

15 Se sometieron a ensayo diversas composiciones sobre mezclas de almidón y manchas de café. La eliminación de las manchas (ΔE) se enumera en la Tabla 1. Los resultados están representados en la Figura 1A para los ensayos sobre mezclas de almidón y en la figura 1B para las manchas de café. La composición 1 contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH). La composición 2 contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH) y el 3,3 % de carboximetilululina que tiene un grado de sustitución (GS) de 2,5. La composición 3 contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH) y el 75 % de ácido metilglicindiacético (MGDA). La composición 4 era una composición de la presente invención y contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH), el 3,3 % de carboximetilululina (GS de 2,5), y el 75 % de ácido metilglicindiacético (MGDA). Todas las composiciones se completaron con agua para alcanzar el 100 %. Con respecto a la solución de hidróxido sódico (NaOH), el porcentaje en principio activo era del 5 %. Con respecto al agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (MGDA), el porcentaje en principio activo era del 30 %. Con respecto al polímero dispersante hidrolizable (carboximetilululina), el porcentaje en principio activo era del 0,5 %.

25 La eliminación de manchas (ΔE) esperada para la composición 4 (indicada como 4a en la Figura 1A y la Figura 1B) se calculó mediante la adición al valor de eliminación de manchas de la composición 3 de la diferencia entre el valor de eliminación de manchas de la composición 2 y el valor de eliminación de manchas de la composición 1. La eliminación de manchas (ΔE) obtenida experimentalmente con la composición 4 de acuerdo la presente invención se indica como 4b en la Figura 1A y 1B.

30 Tabla 1

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4 (valor esperado)	Comp. 4 (valor obtenido)
Mezcla de almidón	11,9	16,1	23,4	27,6	37,8
Café	35,1	37,9	49,1	51,9	60,3

35 Con respecto a las manchas de la mezcla de almidón, la eliminación de manchas (ΔE) obtenida con la composición 4 de la presente invención fue de 37,8 que estaba lejos del valor esperado (27,6). Por lo tanto, se observó un efecto sinérgico cuando se combina un polímero dispersante hidrolizable, tal como carboximetilululina, y un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato, tal como ácido metilglicindiacético. También se observó sinergia sobre manchas de café. La eliminación de manchas (ΔE) obtenida (60,3) sorprendentemente fue más alta que el valor esperado (51,9).

Ejemplo 2

40 Se sometieron a ensayo otras composiciones sobre la mezcla de almidón y las manchas de café. La eliminación de manchas (ΔE) se enumera en la Tabla 2. Los resultados están representados en la Figura 2A para los ensayos sobre la mezcla de almidón y la Figura 2B para los ensayos sobre café. La composición 1 contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH). La composición 2 contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH) y el 3,3 % de carboximetilululina que tiene un grado de sustitución (GS) de 2,5. La composición 5 contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH) y el 75 % de ácido glutámico diacético (GLDA). La composición 6 era una composición de la presente invención y contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH), el 3,3 % de carboximetilululina (GS de 2,5), y el 75 % de ácido glutámico diacético (GLDA). Todas las composiciones se completaron con agua para alcanzar el 100 %. Con respecto a la solución de hidróxido sódico (NaOH), el porcentaje en principio activo era del 5 %. Con respecto al agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (GLDA), el porcentaje en principio activo era del 30 %. Con respecto al polímero dispersante hidrolizable (carboximetilululina), el porcentaje en principio activo era del 0,5 %.

50 La eliminación de manchas (ΔE) esperada para la composición 6 (indicada como 6a en la Figura 2A y Figura 2B) se calculó mediante la adición a la eliminación de manchas de la composición 5 de la diferencia entre el valor de

eliminación de manchas de la composición 2 y el valor de eliminación de manchas de la composición 1. La eliminación de manchas (ΔE) obtenida experimentalmente con la composición 6 de acuerdo con la presente invención se indica como 6b en la Figura 2A y 2B.

Tabla 2

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 5	Comp. 6 (valor esperado)	Comp. 6 (valor obtenido)
Mezcla de almidón	11,9	16,1	23,5	27,7	38,7
Café	35,1	37,9	48,4	51,2	59,8

5 También se observó sinergia cuando se usa la composición 6 de acuerdo con la invención sobre la mezcla de almidón o las manchas de café. Sobre la mezcla de almidón, la eliminación de manchas esperada (ΔE) de la composición 6 era de 27,7, y se obtuvo una eliminación de manchas (ΔE) de 38,7. Sobre las manchas de café, la eliminación de manchas (ΔE) esperada era de 51,2 y se obtuvo una eliminación de manchas (ΔE) de 59,8.

10 Ejemplo 3

Se realizaron ensayos sobre la mezcla de almidón con dos agentes quelantes de aminocarboxilato (II) diferentes en presencia del 75 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH). La eliminación de manchas (ΔE) se enumera en la Tabla 3. La composición 7 contenía el 75 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH). La composición 8 contenía el 75 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH) y el 3,3 % de carboximetilululina que tiene un grado de sustitución (GS) de 2,5. La composición 9 contenía el 75 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH) y el 10 % de un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (II). La composición 10 era una composición de la presente invención y contenía el 75 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH), el 3,3 % de carboximetilululina (GS de 2,5), y el 10 % de agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (II). Todas las composiciones se completan con agua para alcanzar el 100 %. La eliminación de manchas (ΔE) esperada para la composición 10 (indicada como 10a en la Figura 3A y la Figura 3B) se calculó mediante la adición al valor de eliminación de manchas (ΔE) de la composición 9 de la diferencia entre el valor de eliminación de manchas de la composición 8 y de la composición 7. La eliminación de manchas (ΔE) observada con la composición 10 de acuerdo con la presente invención se indica como 10b en la Figura 3A y 3B. Con respecto a la solución de hidróxido sódico (NaOH), el porcentaje en principio activo era del 37,5 %. Con respecto al agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (II), el porcentaje en principio activo era del 4 %. Con respecto al polímero dispersante hidrolizable (carboximetilululina), el porcentaje en principio activo era del 0,5 %.

La Figura 3A presenta los resultados cuando el agente quelante biodegradable de aminocarboxilato era ácido metilglucindiacético (MGDA). La Figura 3B presenta los resultados cuando el agente quelante biodegradable de aminocarboxilato era ácido glutámico diacético (GLDA).

Tabla 3

	Comp. 7	Comp. 8	Comp. 9	Comp. 10 (valor esperado)	Comp. 10 (valor obtenido)
Agente quelante de aminocarboxilato (II): MGDA	13,8	18,4	19,4	24,0	31,3
Agente quelante de aminocarboxilato (II): GLDA	13,8	18,4	19,9	24,5	33,5

La eliminación de manchas (ΔE) obtenida con la composición 10 fue mayor que el valor esperado para ambos agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato. De acuerdo con la presente invención, la combinación de un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato y un polímero dispersante hidrolizable permite una mejora en la eliminación de manchas. Se observó una sinergia entre ambos componentes en composiciones de limpieza de la presente invención, aun cuando el porcentaje en principio activo del agente quelante biodegradable de aminocarboxilato era bajo.

Ejemplo comparativo 4

El ejemplo comparativo 4 tiene como objetivo comparar el rendimiento de las composiciones de limpieza de la presente invención con una composición en la que la carboximetilululina fue sustituida con ácido poliacrílico. Los ensayos se realizaron con GLDA o MGDA como agente quelante biodegradable de aminocarboxilato. La eliminación de manchas (ΔE) se enumera en la Tabla 4 y la Tabla 5. La composición 11 contenía el 1,1 % en peso de ácido poliacrílico (Pm = 4500) y el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH). La composición 12 contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH), el 1,1 % de ácido poliacrílico, y el 75 % de MGDA. La composición 13 contenía el 10 % de una solución de hidróxido sódico (NaOH), el 1,1 % de ácido poliacrílico, y el 75 % de GLDA. Con respecto a la solución de hidróxido sódico (NaOH), el porcentaje en principio activo era del 5 %. Con respecto al ácido poliacrílico, el porcentaje de principio activo es del 0,5 % y a continuación se mantiene constante en

comparación con los ejemplos con carboximetilululina.

Tabla 4

	Comp. 1	Comp. 11	Comp. 3	Comp. 12 (valor esperado)	Comp. 12 (valor obtenido)
Mezcla de almidón	11,9	12,4	23,4	23,9	23,8
Café	35,1	35,5	49,1	49,5	49,7

Tabla 5

	Comp. 1	Comp. 11	Comp. 5	Comp. 13 (valor esperado)	Comp. 13 (valor obtenido)
Mezcla de almidón	11,9	12,4	23,5	24	24,1
Café	35,1	35,5	48,4	48,8	49,4

5

No se observó ninguna sinergia con las composiciones 12 y 13 que comprenden ácido poliacrílico en lugar de un polímero dispersante hidrolizable como carboximetilululina. Se observaron los mismos resultados cuando la cantidad de NaOH era del 75 % y la cantidad de agente quelante biodegradable de aminocarboxilato era del 10 %.

Ejemplo 5

10 Se realizaron ensayos de formación de manchas y de películas en condiciones domésticas. La composición de limpieza, añadida al lavavajillas automático, contenía el 45 % en peso de agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (MGDA, GLDA, o IDS), el 22,5 % en peso de ceniza de sosa, el 3 % en peso de 7EO no iónico, el 7,5 % en peso de disilicato sódico, el 7,5 % en peso de perborato sódico, el 3 % en peso de tetra-acetil etilen diamina, el 3 % en peso de enzimas (1,5 % en peso de amilasa y 1,5 % en peso de proteasa). La composición
 15 además comprende carboximetilululina (2 % en peso) o poliacrilato (3 % en peso). En la composición de limpieza, el porcentaje de principio activo era del 0,3 % para la carboximetilululina y del 1,2 % para el poliacrilato. Se ensuciaron vasos con 50 g de tierra del suelo y se pusieron en un lavavajillas automático. Los ensayos se realizaron a 50 °C durante 78 minutos. La dureza del agua era de 300 ppm de CaCO₃. Después de que el lavado se hubo completado, un panel de cinco personas dio una nota independientemente entre 0 (vaso con tierra) y 10 (vaso limpio). Después
 20 se calculó la puntuación promedio. Los resultados se enumeran en la Tabla 6 para los ensayos de formación de manchas. El control se basa en una composición que contiene un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato (II) (MGDA o GLDA) y sin polímero dispersante hidrolizable. Se obtuvo el mismo valor cuando se usó MGDA o GLDA.

Tabla 6

	Control	MGDA + poliacrilato	GLDA + poliacrilato	MGDA + CMI	GLDA + CMI
Puntuación de formación de manchas	6,7	6,3	7,3	7,5	8,5

25

Los ensayos de formación de manchas mostraban que una composición que combina un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato tal como MGDA o GLDA, con carboximetilululina es más eficiente que una composición que comprende un poliacrilato y un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato. Se observaron los mismos resultados cuando se usó ácido iminodisuccínico (IDS) en la composición en lugar de MGDA o GLDA.

30 Los ensayos de formación de película evaluaron la presencia o no de una película sobre la superficie del vaso. Se usó el mismo sistema de puntuación (0 cuando hay muy presente una película a 10 cuando no se observa ninguna película). Los resultados se enumeran en la Tabla 7.

Tabla 7

	Control	MGDA + poliacrilato	GLDA + poliacrilato	MGDA + CMI	GLDA + CMI
Puntuación de formación de película	4	6,3	6,8	7,5	7,5

35 Los ensayos de formación de película mostraron que una composición de limpieza que comprende un agente quelante biodegradable de aminocarboxilato, tal como MGDA o GLDA, en combinación con un polímero dispersante

hidrolizable tal como carboximetilulina es más eficiente que una composición de limpieza en la que la carboximetilulina se sustituye con poliacrilato.

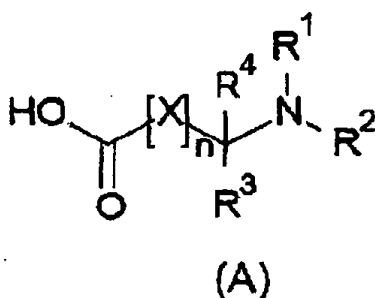
REIVINDICACIONES

1. Una composición de limpieza **caracterizada porque** la composición es una composición alcalina, que tiene un pH superior a 9, y comprende:

- 5 (I) un polímero dispersante hidrolizable, y
 (II) del 2 al 30 % en principio activo de uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato,

en la que dicho polímero dispersante hidrolizable está seleccionado del grupo que consiste en componentes fructano carboxilados.

2. La composición de limpieza de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizada porque** dicho uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) tienen la fórmula general (A), o una de sus sales:

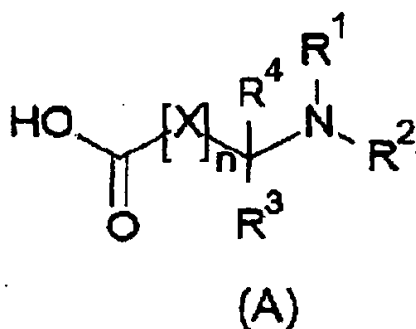


10

en la que

- 15 R^1 y R^2 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarburo C_1 - C_{10} lineales, ramificados o cíclicos que llevan uno o más grupos ácido carboxílico y sus sales,
 R^3 y R^4 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, $COOH$ y radicales hidrocarburo C_1 - C_{10} lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que son radicales no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes, dichos sustituyentes están seleccionados del grupo que consiste en OH , $COOH$, $COOR'$, F , Br , Cl , I , OR' , SO_3H , SO_3R' , SH , SR' , NH_2 , NR'_2 , $CONH_2$, $CONR'_2$, grupos heterocíclicos C_5 - C_6 , grupos C_1 - C_{10} lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos no sustituidos o sustituidos con uno o más restos OH , $COOH$, $COOR'$, F , Br , Cl , I , OR' , SO_3H , SO_3R' , SH y/o SR' , en los que R' es un grupo hidrocarburo C_1 - C_{10} lineal, ramificado, cíclico o aromático.
 20 n es un número entero de 0 a 10, y
 X es un grupo metileno sustituido o no sustituido.

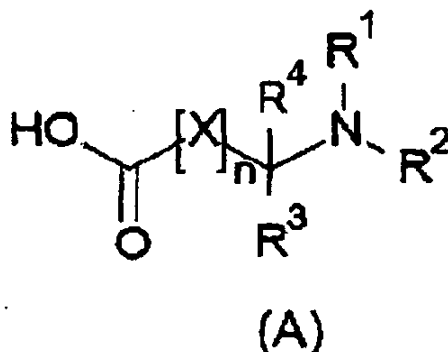
3. La composición de limpieza de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 **caracterizada porque** dichos uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) tienen la fórmula general (A), o una de sus sales:



25

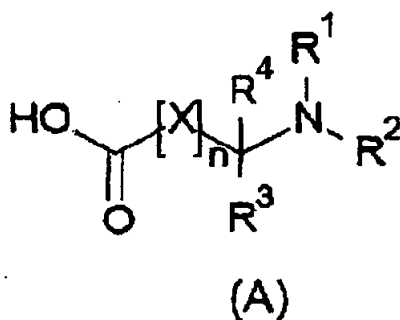
- 30 en la que R^1 y R^2 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarburo C_1 - C_3 lineales, ramificados o cíclicos que portan uno o más grupos ácido carboxílico y sus sales,
 R^3 y R^4 están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, $COOH$ y radicales hidrocarburo C_1 - C_{10} lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que son radicales no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes, dichos sustituyentes están seleccionados del grupo que consiste en OH , $COOH$, $COOR'$, F , Br , Cl , I , OR' , SO_3H , SO_3R' , SH , SR' , NH_2 , NR'_2 , $CONH_2$, $CONR'_2$, grupos heterocíclicos C_6 - C_8 , y grupos C_1 - C_{10} lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos no sustituidos o sustituidos con uno o más restos OH , $COOH$, $COOR'$, F , Br , Cl , I , OR' , SO_3H , SO_3R' , SH y/o SR' en los que R' es un grupo hidrocarburo C_1 - C_{10} lineal, ramificado, cíclico o aromático,
 35 n es un número entero de 0 a 10, y
 X es un grupo metileno sustituido o no sustituido.

4. La composición de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** dichos uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) tienen la fórmula general (A), o una de sus sales:



- 5 en la que R¹ y R² están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarburo C₁-C₃ lineales, ramificados o cíclicos que llevan uno o más grupos ácido carboxílico y sus sales, R³ y R⁴ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, COOH y radicales hidrocarburo C₁-C₆ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que son radicales no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes, dichos sustituyentes están seleccionados del grupo que consiste en OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH, SR', NH₂, NR'₂, CONH₂, CONR'₂, grupos heterocíclicos C₆-C₈ y grupos C₁-C₆ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos no sustituidos o sustituidos con uno o más restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH y/o SR' en los que R' es un grupo hidrocarburo C₁-C₆ lineal, ramificado, cíclico o aromático,
 10 n es un número entero de 0 a 4, y
 15 X es un grupo metileno sustituido o no sustituido.

5. La composición de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** dichos uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) tienen la fórmula general (A), o una de sus sales:



20 en la que

- R¹ y R² están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales hidrocarburo C₁-C₃ lineales, ramificados o cíclicos que llevan uno o más grupos de ácido carboxílicos y sus sales.
 R³ y R⁴ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, COOH, y radicales hidrocarburo C₁-C₃ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que son radicales no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes, dichos sustituyentes están seleccionados del grupo que consiste en OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH, SR', NH₂, NR'₂, CONH₂, CONR'₂, grupos heterocíclicos C₅-C₆, y grupos C₁-C₆ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos no sustituidos o sustituidos con uno o más restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO₃H, SO₃R', SH y/o SR' en los que R' es un grupo hidrocarburo C₁-C₃ lineal, ramificado, cíclico o aromático,
 25 n es un número entero de 0 a 2,
 30 X es un grupo metileno sustituido o no sustituido.

6. La composición de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** dichos uno o más agentes quelantes biodegradables de aminocarboxilato (II) están seleccionados del grupo que consiste en ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutámico diacético (GLDA), ácido iminosuccínico, sus sales, y sus mezclas.
 35

7. La composición de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** dicho polímero dispersante hidrolizable (I) es un componente fructano carboxilado seleccionado del grupo que consiste en:
- a) carboxialquilfructano que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo,
 - b) dicarboxifrufructano que tiene un grado de oxidación (GO) del 10 al 100 %, expresado como porcentaje molar de unidades de monosacárido convertidas en los análogos dicarboxílicos correspondientes,
 - c) 6-carboxifrufructano,
 - d) ácido policarboxílico fructano, que tiene un grado de carboxialquilación o carboxiacilación de 0,2 a 3,0, y
 - e) sus mezclas.
8. La composición de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el polímero dispersante (I) es carboximetilululina que tiene un grado de sustitución de 1,5 a 2,7.
9. La composición de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** la relación ponderal de los componentes (I) a (II) está en el intervalo de 30:1 a 1:100.
10. La composición de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el porcentaje en principio activo del polímero dispersante hidrolizable (I) oscila del 0,15 % al 5 %.
11. El uso de una composición de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la eliminación de manchas en la limpieza de superficies institucionales e industriales y/o en la limpieza de superficies domésticas.
12. Un procedimiento de limpieza de una superficie que comprende la etapa de puesta en contacto de la superficie con una composición de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

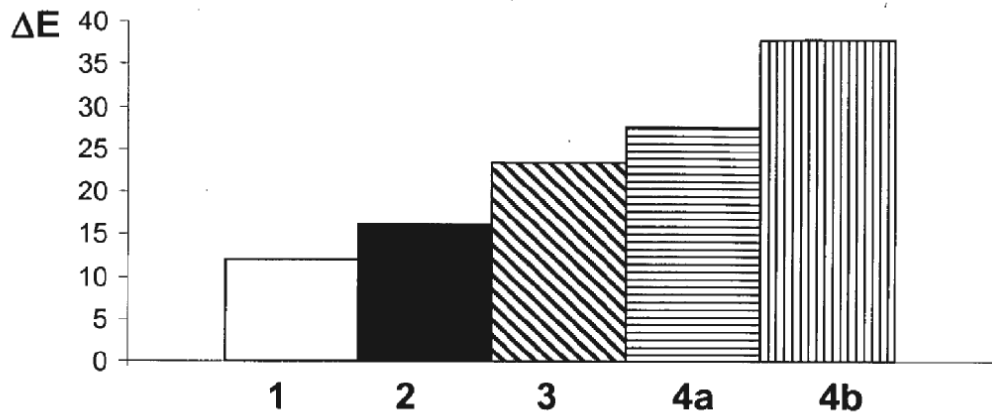


FIG. 1A

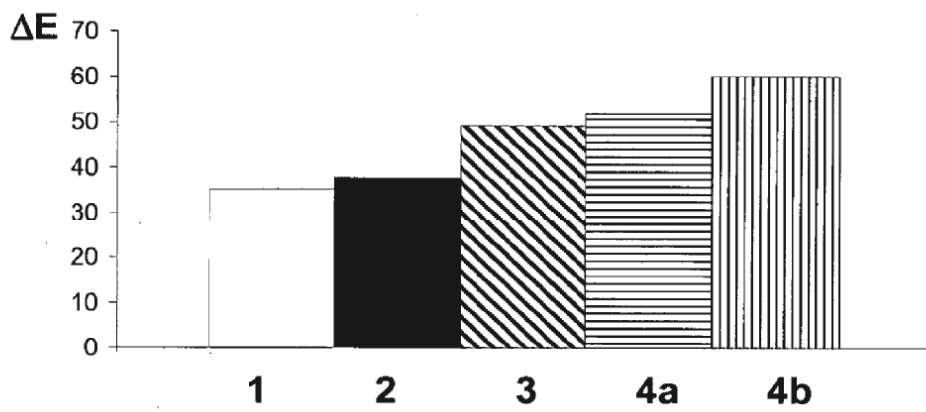


FIG. 1B

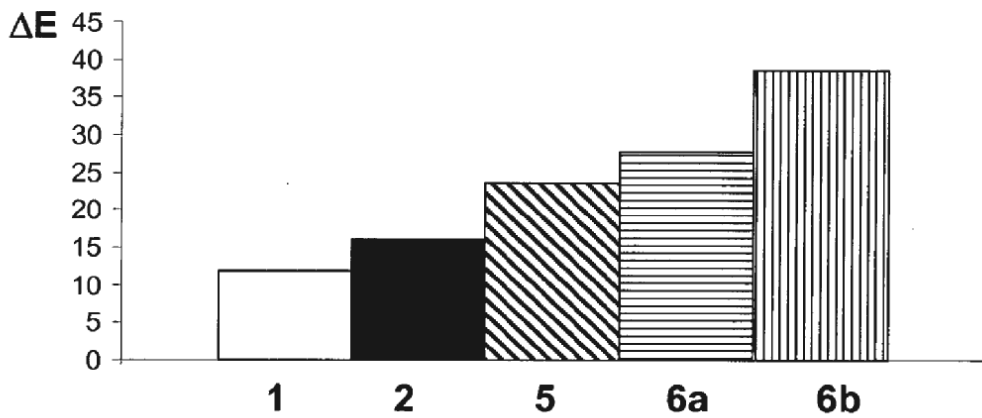


FIG. 2A

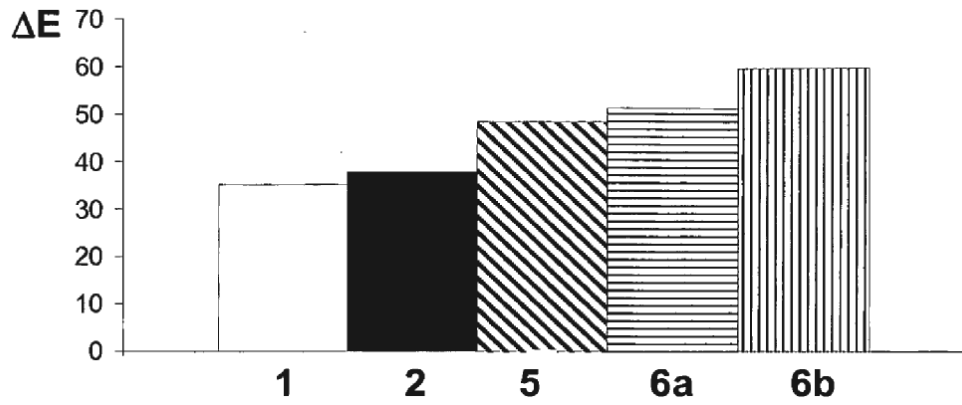


FIG. 2B

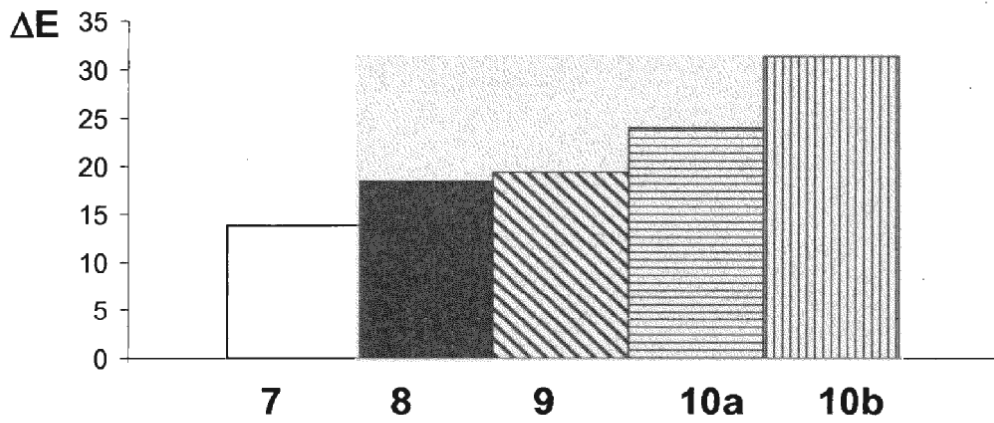


FIG. 3A

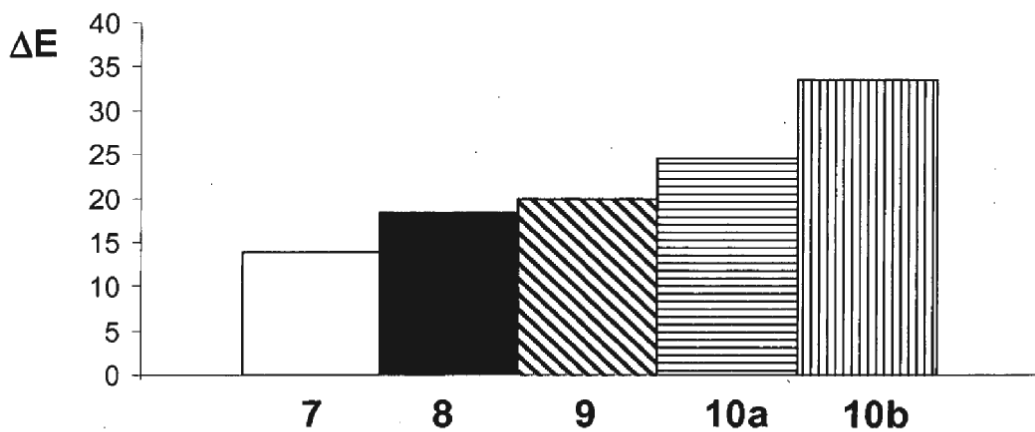


FIG. 3B