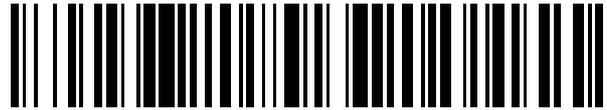


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 712**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2013 E 13723385 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2847311**

54 Título: **Composición detergente líquida para brillo mejorado**

30 Prioridad:

**11.05.2012 US 201213469608**

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

**14.09.2016**

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)  
One Procter & Gamble Plaza  
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**SCIALLA, STEFANO;  
HULSKOTTER, FRANK;  
DI CAPUA, GLORIA;  
DELPLANCKE, PATRICK FIRMIN AUGUST;  
EVERS, MARC FRANCOIS THEOPHILE;  
DOBRAWA, RAINER AARON y  
EBERT, SOPHIA**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 582 712 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 detergente líquida para brillo mejorado

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición detergente líquida que comprende un polímero de polietilenimina modificada y un tensioactivo para proporcionar un brillo mejorado a superficies duras.

**10 Antecedentes de la invención**

15 La limpieza de superficies con detergentes líquidos representa un problema continuo para los consumidores. Los consumidores que utilizan detergentes líquidos como composición detergente líquida para lavado de vajillas de acción suave o como composición limpiadora para superficie dura frecuentemente encuentran imperfecciones en la superficie tales como restos de suciedad, estrías, películas y/o manchas después del lavado. Así, sigue existiendo la necesidad de composiciones limpiadoras líquidas que no solamente limpien superficies duras, sino que también transmitan un brillo mejorado.

20 Se ha descubierto sorprendentemente que las composiciones de la presente invención no solamente son eficaces para limpiar superficies, sino que también proporcionan una ventaja de brillo mejorado cuando se utilizan para lavado de vajillas de acción suave o en la limpieza de superficies duras.

25 US-2007/275868 A1 se refiere a una composición detergente líquida que tiene un polímero de polietilenimina alcoxilada y tensioactivos de tipo alquil o hidroxialquil sulfato o sulfonato para proporcionar limpieza mejorada de grasas.

**Sumario de la invención**

30 La presente solicitud se refiere a composiciones limpiadoras líquidas que comprenden a) de 0,01% a 1,5% en peso de la composición de un polímero de polietilenimina modificada que comprende (1) una cadena principal de polietilenimina; (2) una cadena de poli(óxido de etileno) que tiene un promedio de 30 a 90 unidades de óxido de etileno por unidad de NH de la cadena principal de polietilenimina; (3) un grado de cuaternización entre 1% y 60%; y b) de 0,5% a 40% en peso de la composición de un tensioactivo.

**35 Descripción detallada de la invención**La composición

40 La composición según la presente invención está diseñada para proporcionar un secado rápido y/o suministrar brillo a las superficies duras.

La composición según la presente invención puede estar en una forma seleccionada del grupo que consiste en un líquido y un gel.

45 La composición de la presente invención puede ser una composición detergente para limpieza de superficies duras, una composición detergente para lavado de vajillas a mano, o una composición detergente para lavavajillas. En una realización preferida, la composición limpiadora de superficies duras se usa para proporcionar un secado rápido y/o suministrar brillo a superficies duras domésticas. En una realización preferida alternativa, la composición detergente para lavado de vajillas a mano se utiliza para proporcionar un secado rápido y/o suministrar brillo a vajilla, cubertería, cubiertos etc. en una operación de limpieza de vajillas a mano. En otra realización preferida alternativa, la composición detergente para lavavajillas se utiliza para proporcionar un secado rápido y/o suministrar brillo a vajilla, cubertería, cubiertos etc. en una operación de lavavajillas.

50 En una realización preferida, la composición es una composición limpiadora de superficies duras, la composición comprende de 70% a 99%, preferiblemente de 75% a 95%, y más preferiblemente de 80% a 95% en peso de la composición total, de agua.

55 Alternativamente, en otra realización preferida, la composición es una composición detergente para lavado de vajilla a mano, la composición comprende de 30% a 95%, preferiblemente de 40% a 80%, y más preferiblemente de 50% a 75% en peso de la composición total, de agua.

60 En la realización preferida en donde la composición es una composición para limpieza de superficies duras, la composición tiene un pH de 2 a 14, preferiblemente de 2 a 10, más preferiblemente de 2 a 9,5, e incluso más preferiblemente de 2,1 a 8, tal como se mide a 25 °C. En la realización preferida en donde la composición es una composición detergente para lavado de vajilla a mano, la composición tiene un pH de 3 a 14, preferiblemente de 6 a 13, con máxima preferencia de 8 a 11.

65

5 En una realización preferida en la que la composición es una composición para limpieza de superficies duras, la composición tiene una viscosidad similar a la del agua. La expresión “viscosidad acuosa” significa en la presente memoria una viscosidad próxima a la del agua. Preferiblemente, la composición de la presente memoria tiene una viscosidad de hasta 0,05 Pa.s (50 cps), más preferiblemente de 0 Pa.s (0 cps) a 0,03 Pa.s (30 cps), aún más preferiblemente de 0 Pa.s (0 cps) a 0,02 Pa.s (20 cps), y con máxima preferencia de 0 Pa.s (0 cps) a 0,01 Pa.s (10 cps) a 60 rpm y 20 °C, medida con un viscosímetro Brookfield digital modelo DV II, con vástago 2.

10 En otra realización preferida, en donde la composición es una composición para limpieza de superficies duras, la composición de la presente invención es una composición espesada. Así, la composición de la presente memoria tiene una viscosidad de 0,05 Pa.s (50 cps) a 5 Pa.s (5000 cps), más preferiblemente de 0,05 Pa.s (50 cps) a 2 Pa.s (2000 cps), aún más preferiblemente de 0,05 Pa.s (50 cps) a 1 Pa.s (1000 cps), y con máxima preferencia de 0,05 Pa.s (50 cps) a 0,5 Pa.s (500 cps) a 20 s<sup>-1</sup> y 20 °C, medida con un reómetro modelo AR 1000 (comercializado por TA Instruments) con un vástago cónico de 4 cm de acero inoxidable y un ángulo de 2° (incremento lineal de 0,1 a 100 s<sup>-1</sup> en un máximo de 8 minutos). Preferiblemente, la composición espesada según la realización es una composición de viscosidad reducida por cizallamiento. La composición espesada de la presente memoria comprende preferiblemente un espesante, más preferiblemente un espesante de polímero de polisacárido, aún más preferiblemente un espesante de polímero de polisacárido de tipo goma, y con máxima preferencia un espesante de goma xantana. En una realización preferida, el espesante puede ser celulosa en microfibrillas.

20 Alternativamente, en la realización preferida en donde la composición es una composición detergente para lavado de vajilla a mano, la composición tiene preferiblemente una viscosidad de 0,05 Pa.s (50 cps) a 2 Pa.s (2000 cps), aún más preferiblemente de 0,1 Pa.s (100 cps) a 1,5 Pa.s (1500 cps), y con máxima preferencia de 0,5 Pa.s (500 cps) a 1,3 Pa.s (1300 cps) a 20 s<sup>-1</sup> y 20 °C.

25 Están incorporados e incluidos en la presente memoria, como si estuvieran expresamente escritos en la presente memoria, todos los intervalos numéricos cuando se mencionan en el formato “de X a Y” o “de aproximadamente X a aproximadamente Y”. Se debe entender que todos los límites ofrecidos a lo largo de esta memoria descriptiva incluirán cualquier límite inferior o límite superior, según sea el caso, como si dicho límite inferior o superior estuviera expresamente escrito en la presente memoria. Todos los intervalos ofrecidos a lo largo de esta memoria descriptiva incluirán cualquier intervalo más estrecho comprendido dentro de dicho intervalo más amplio, como si dichos intervalos más estrechos estuvieran expresamente escritos en la presente memoria.

30 Salvo que se indique lo contrario, el porcentaje en peso se refiere al porcentaje en peso de la composición detergente líquida. Todas las temperaturas, salvo que se indique lo contrario, son en grados Celsius.

#### 35 Polímero de polietilenimina modificada

La presente composición puede comprender de 0,01% en peso a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,05% a 1,0% en peso de la composición de un polímero de polietilenimina alcoxilada que también está cuaternizada. En una realización preferida, el polímero de polietilenimina alcoxilada es un polímero de polietilenimina etoxilada que también está cuaternizada.

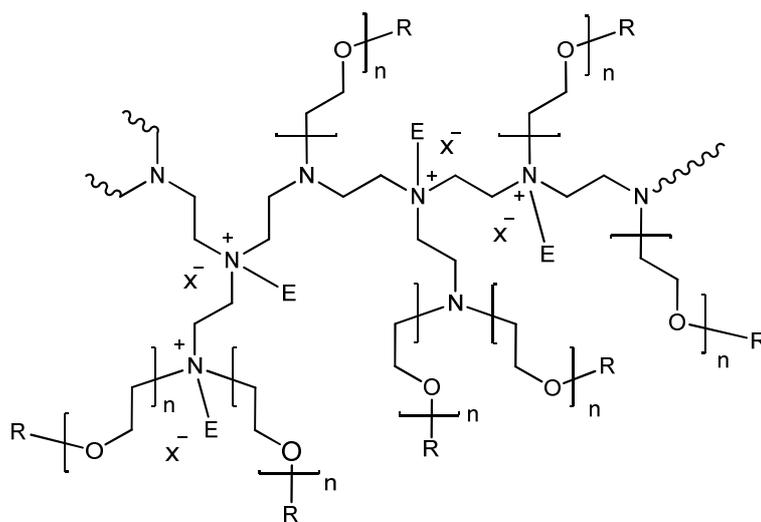
45 El polímero de polietilenimina alcoxilada de la presente composición tiene una cadena principal de polietilenimina. Preferiblemente, la cadena principal de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 400 g/mol a 10000 g/mol. En una realización, el peso molecular promedio en peso es preferiblemente de 400 g/mol a 6000 g/mol, más preferiblemente de 400 g/mol a 1800 g/mol, con máxima preferencia de 600 g/mol o 1800 g/mol. Alternativamente, en otra realización, la cadena principal de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 3000 g/mol a 7000 g/mol, preferiblemente de 4000 g/mol a 6000 g/mol, y con máxima preferencia 5000 g/mol.

50 La modificación 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, consistiendo la alcoxilación en la sustitución de un átomo de hidrógeno de una cadena de polioxialquileo que tiene un promedio de 30 a 90 restos alcoxi por modificación, preferiblemente de 40 a 80 restos alcoxi, y con máxima preferencia 50 a 80 restos alcoxi, en donde el resto alcoxi del extremo de la modificación de alcoxilación está terminalmente protegida con un hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o mezclas de los mismos; (2) cuaternización de un átomo de nitrógeno terciario, que tiene 0, 1, o 2 cadenas de polialcoxileno. La cuaternización se consigue preferiblemente introduciendo grupos alquilo, arilo o alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y se puede llevar a cabo de modo habitual por reacción con los correspondientes haluros y dialquilsulfatos de alquilo y alquilarilo.

60 Por ejemplo, aunque no de forma limitativa, se muestran a continuación posibles modificaciones de los átomos de nitrógeno del extremo de la cadena principal de polietilenimina, donde R representa un separador de etileno y E representa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y X representa un contraión adecuado soluble en agua, tal como cloro, bromo, yodo, sulfato (es decir, -O-SO<sub>3</sub>H o -O-SO<sub>3</sub>-), alquilarilsulfonato tal como metilsulfonato, arilsulfonato tal como tolisulfonato, y alquilsulfato, tal como metosulfato (es decir, -O-SO<sub>2</sub>-OMe).

65

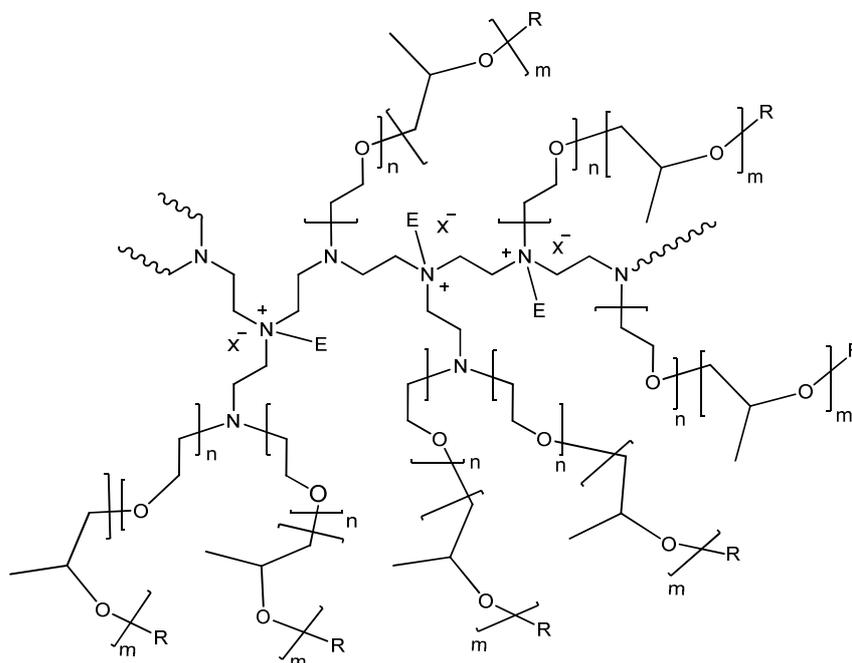




fórmula (I)

en donde la cadena principal de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 400 a 10000, n de la fórmula (I) está entre 30 y 80, y R de la fórmula (I) se selecciona entre hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y mezclas de los mismos, E representa un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y X<sup>-</sup> representa un contraión adecuado soluble en agua. El grado de cuaternización de la fórmula (I) es de 1% a 60%, más preferiblemente de 5% a 40% y con máxima preferencia de 15% a 30% de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina. Preferiblemente, la R es un átomo de hidrógeno. La cuaternización preferiblemente se consigue por reacción con dimetilsulfato.

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



fórmula (II)

en donde la cadena principal de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 400 a 10000, n de la fórmula (II) tiene un intervalo de 30 a 80, m de la fórmula (II) es inferior al 10% de n, y R de la fórmula (II) se selecciona entre hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y mezclas de los mismos, E representa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y X<sup>-</sup> representa un contraión adecuado soluble en agua. El grado de cuaternización permanente de la fórmula (I) es de 1% a 60%, más preferiblemente de 5% a 40% y con máxima preferencia de 15% a 30% de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina.

Estas polietileniminas pueden prepararse, por ejemplo, polimerizando etilenimina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfito sódico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético, como se describe en los Ejemplos siguientes.

Las polietileniminas alcoxiladas de la invención se pueden preparar de una manera conocida por reacción de las polietileniminas con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo adecuados son óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> tales como el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno. Las polietileniminas se hacen reaccionar con un único óxido de alquileo o con combinaciones de dos o más óxidos de alquileo diferentes. Usando dos o más óxidos de alquileo diferentes, el polímero resultante se puede obtener como una estructura en bloques o como una estructura aleatoria.

Un procedimiento preferido consiste en llevar a cabo inicialmente solo una alcoxilación incipiente de la polietilenimina en una primera etapa. En esta etapa, la polietilenimina se hace reaccionar solamente con una parte de la cantidad total de óxido de alquileo utilizada, que corresponde a aproximadamente 1 mol de óxido de alquileo por mol de resto NH. Esta reacción se lleva a cabo en general en ausencia de un catalizador en solución acuosa a una temperatura de reacción de 70 a 200 °C y preferiblemente de 80 a 160 °C. Esta reacción se puede realizar a una presión de hasta aproximadamente 1 MPa (10 bar), y en particular de hasta aproximadamente 0,8 MPa (8 bar).

En una segunda etapa, la alcoxilación adicional se lleva posteriormente a cabo mediante reacción posterior con la cantidad restante de óxido de alquileo. La alcoxilación adicional se lleva a cabo de forma típica en presencia de un catalizador básico. Ejemplos de catalizadores adecuados son los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidróxido sódico, hidróxido de potásico e hidróxido de calcio, alcóxidos de metales alcalinos, en particular alcóxidos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de sodio y potasio, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio y terc-butóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato sódico y carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos y a los alcóxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, dándose preferencia particular al hidróxido de potasio y al hidróxido sódico. Las cantidades típicas a usar en la base son de 0,05% a 10% en peso, en particular de 0,5 a 2% en peso, basado en la cantidad total de polietilenimina y óxido de alquileo.

La alcoxilación adicional puede llevarse a cabo en sustancia (variante a)) o en un disolvente orgánico (variante b)). En la variante a), la solución acuosa de la polialquilenimina incipientemente alcoxilada obtenida en la primera etapa, tras la adición del catalizador, se deshidrata inicialmente. Esto se puede llevar a cabo de forma simple por calentamiento a de 80 °C a 150 °C y eliminando el agua por destilación hasta una presión reducida de 0,001 a 0,05 MPa (0,01 a 0,5 bares). La reacción posterior con el óxido de alquileo se realiza de forma típica a una temperatura de reacción de 70 a 200 °C y preferiblemente de 100 a 180 °C. La posterior reacción con el óxido de alquileo se realiza de forma típica a una presión de hasta 1 MPa (10 bar) y en particular de hasta 0,8 MPa (8 bar). El tiempo de reacción de la posterior reacción con el óxido de alquileo es, generalmente, de 0,5 a 4 horas.

Son disolventes orgánicos adecuados para la variante b), en particular, los disolventes orgánicos apróticos polares y no polares. Los ejemplos de disolventes apróticos no polares especialmente adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como hexano, ciclohexano, tolueno y xileno. Los ejemplos de disolventes apróticos polares especialmente adecuados son éteres, en particular éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y dioxano, N,N-dialquilamidas tales como dimetilformamida y dimetilacetamida, y N-alquilactamas tales como N-metilpirrolidona. Por supuesto, es también posible usar mezclas de estos disolventes orgánicos. Son disolventes orgánicos preferidos el xileno y el tolueno.

En la variante b), la solución obtenida en la primera etapa, tras adición del catalizador y del disolvente, se deshidrata inicialmente, lo que se realiza de forma ventajosa separando el agua a una temperatura de 120 °C a 180 °C, preferiblemente soportada mediante una corriente de nitrógeno suave. La reacción posterior con el óxido de alquileo puede realizarse como en la variante a). En la variante a), la polialquilenimina alcoxilada se obtiene directamente en sustancia y se puede convertir si se desea en una solución acuosa. En la variante b), el disolvente orgánico de forma típica se elimina y sustituye por agua. Los productos pueden, por supuesto, también aislarse físicamente.

La cuaternización de las polietileniminas alcoxiladas se consigue preferiblemente introduciendo alquilo, arilo o alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, y se puede llevar a cabo de modo habitual por reacción con los correspondientes haluros y dialquilsulfatos de alquilo y alquilarilo, como se describe por ejemplo en WO2009060059.

La cuaternización de las polietileniminas alcoxiladas se consigue preferiblemente haciendo reaccionar las aminas con al menos un compuesto alquilante, que se selecciona entre los compuestos de la fórmula EX, en donde E es alquilo, arilo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, y X es un grupo saliente, que se puede sustituir por nitrógeno (y óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, especialmente óxido de etileno u óxido de propileno).

Los grupos salientes X adecuados son halógeno, especialmente cloro, bromo o yodo, sulfato (es decir, -O SO<sub>3</sub>H o -O SO<sub>3</sub>-), alquilarilsulfonato tal como metilsulfonato, arilsulfonato, tal como toilsulfonato, y alquilsulfato, tal como metosulfato (es decir, -O SO<sub>2</sub> OMe). Los agentes alquilantes EX son haluros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, bisulfatos (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) y haluros de bencilo. Los ejemplos de dichos agentes alquilantes son cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, cloruro de bencilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo.

**Ejemplos de síntesis**

La cantidad de agente alquilante determina la cantidad de cuaternización de los grupos amino del polímero, es decir, la cantidad de restos cuaternizados. La cantidad de los restos cuaternizados se puede calcular a partir de la diferencia del número de amina en la amina no cuaternizada y en la amina cuaternizada. El número de amina se puede determinar según el método descrito en la norma DIN 16945.

La reacción se puede llevar a cabo sin ningún disolvente. Sin embargo, se puede usar un disolvente o diluyente como agua, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, etc. La temperatura de reacción está normalmente en el intervalo de 10 °C a 150 °C y es preferiblemente de 50 °C a 110 °C.

*Ejemplo 1: Síntesis de PEI600 EO40 con un 25% de cuaternización*

## a) PEI600+1EO/NH

En un autoclave de 3,5 l, 1328,5 g de una polietilenimina 600 (peso molecular promedio  $M_w$  de 600) y 66,4 g de agua se calentaron a 80 °C y se purgaron tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa (5 bares). Tras aumentar la temperatura hasta 120 °C, se añadieron 1359,4 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C. La temperatura se aumentó a 90-110 °C y la mezcla se deshidrató durante 2 horas a vacío.

Se obtuvieron 2688 g de polietilenimina 600 con 1 mol de óxido de etileno por mol de NH en forma de un aceite viscoso de color amarillo (Valor de amina: 549 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 1% en peso: 11,06).

## b) PEI600+10EO/NH

En un autoclave de 5 l, 704,5 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 a) y 21,1 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 50% en peso se calentaron a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a un vacío de 1 KPa (10 mbar) durante 2 h. Tras retirar el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 145 °C y se añadieron 3206,7 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

Se obtuvieron 3968 g de polietilenimina 600 con 10 moles de óxido de etileno por mol de NH en forma de un líquido viscoso de color marrón (Valor de amina: 101,5 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10% en peso: 11,6).

## c) PEI600+40EO/NH

En un autoclave de 5 l, 1084,6 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 b) se calentó a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a un vacío de 1 KPa (10 mbar) durante 0,5 h. Tras retirar el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 145 °C y se añadieron 2927,6 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

Se obtuvieron 4030 g de polietilenimina 600 con 40 moles de óxido de etileno por mol de NH en forma de un sólido de color marrón claro (Valor de amina: 26,9 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10% en peso: 10,8; Viscosidad (70 °C): 410 mPas).

## d) PEI600+40EO/NH, cuaternizado en un 25% con dimetilsulfato

En un recipiente de reacción de 2 l, 1700,0 g del producto del Ejemplo 1 c) se calentó a 70-75 °C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se añadieron 25,7 g de dimetilsulfato durante 15 min. La mezcla de reacción se agitó durante otras 2 h más a 75 °C.

Se obtuvieron 1725,0 g de un sólido de color marrón claro (Valor de amina: 19,6 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10% en peso: 9,4; Viscosidad (70 °C): 444 mPas).

*Ejemplo 2: Síntesis de PEI600 EO62 con un 25% de cuaternización*

## a) PEI600+1EO/NH

En un autoclave de 3,5 l, 1328,5 g de una polietilenimina 600 (peso molecular promedio  $M_w$  de 600) y 66,4 g de agua se calentaron a 80 °C y se purgaron tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa (5 bares). Tras aumentar la temperatura hasta 120 °C, se añadieron 1359,4 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La

mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C. La temperatura se aumentó a 90-110 °C y la mezcla se deshidrató durante 2 horas a vacío.

5 Se obtuvieron 2688,0 g de polietilenimina 600 con 1 mol de óxido de etileno por mol de NH en forma de un aceite viscoso de color amarillo (Valor de amina: 549 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 1% en peso: 11,06).

b) PEI600+10EO/NH

10 En un autoclave de 5 l, 704,5 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 a) y 21,1 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 50% en peso se calentaron a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a un vacío de 1 KPa (10 mbar) durante 2 h. Tras retirar el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 145 °C y se añadieron 3206,7 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

15 Se obtuvieron 3968,0 g de polietilenimina 600 con 10 moles de óxido de etileno por mol de NH en forma de un líquido viscoso de color marrón (Valor de amina: 101,5 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10% en peso: 11,6).

20 c) PEI600 + 62EO/NH

En un autoclave de 3,5 l, 247.8 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 b) se calentó a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a un vacío de 1 KPa (10 mbar) durante 0,5 h. Tras retirar el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 140 °C y se añadieron 1116,3 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

25 Se obtuvieron 1410,0 g de polietilenimina 600 con 62 moles de óxido de etileno por mol de NH en forma de un sólido de color marrón claro (Valor de amina: 18,5 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10% en peso: 10,8)

30 d) PEI600+62 EO/NH, cuaternizado en un 25% con dimetilsulfato

En un recipiente de reacción de 0,25 l, 120,0 g del producto del Ejemplo 1 c) se calentó a 70-75 °C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se añadieron 1,26 g de dimetilsulfato durante 15 min. La mezcla de reacción se agitó durante otras 2 h más a 75 °C.

35 Se obtuvieron 105,0 g de un sólido de color marrón claro (Valor de amina: 13,44 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10% en peso: 8,8).

*Ejemplo 3: Síntesis de PEI600 EO72 con un 25% de cuaternización*

40 a) PEI600 + 72 EO/NHa)

En un autoclave de 3,5 l, 232.0 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 b) se calentó a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a un vacío de 1 KPa (10 mbar) durante 0,5 h. Tras retirar el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 140 °C y se añadieron 1254,5 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

50 Se obtuvieron 1500,0 g de polietilenimina 600 con 72 moles de óxido de etileno por mol de NH en forma de un sólido de color marrón claro (Valor de amina: 16,27 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10% en peso: 10,0)

b) PEI600+72 EO/NH, cuaternizado en un 25% con dimetilsulfato

55 En un recipiente de reacción de 0,25 l, 120,0 g del producto del Ejemplo 2 a) se calentó a 70-75 °C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se añadieron 1,10 g de dimetilsulfato durante 15 min. La mezcla de reacción se agitó durante otras 2 h más a 75 °C.

Se obtuvieron 107,0 g de un sólido de color marrón claro (Valor de amina: 12,3 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10% en peso: 8,9).

60 Tensioactivo

En la presente invención puede desearse la presencia de tensioactivos ya que éstos contribuyen a la capacidad limpiadora de las composiciones limpiadoras líquidas de la presente invención. Los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico o mezcla de los mismos; un tensioactivo aniónico

65

o mezcla de los mismos; un tensioactivo anfótero o mezcla de los mismos; un tensioactivo de ion híbrido o mezcla de los mismos; un tensioactivo catiónico o mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos.

5 En la realización preferida en la que la composición es una composición limpiadora de superficies duras, la composición comprende de 0,5% a 40%, preferiblemente de 5% a 30%, y más preferiblemente de 10% a 25% en peso de la composición total de un tensioactivo.

10 En la realización preferida en donde la composición es una composición detergente para lavado de vajilla a mano, la composición comprende de 0,5% a 40% en peso de la composición total de un tensioactivo. En las realizaciones preferidas, el tensioactivo de la presente memoria tiene un porcentaje promedio de ramificación de cadena(s) alquílicas(s) de más de 10%, preferiblemente más de 20%, más preferiblemente más de 30% y aún más preferiblemente de más de 40% en peso del tensioactivo total.

#### 15 Tensioactivo no iónico

En una realización preferida, la composición limpiadora líquida comprende un tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos adecuados pueden ser tensioactivos no iónicos de tipo alcohol alcoxilado que pueden ser fácilmente fabricados mediante procesos de condensación bien conocidos en la técnica. Sin embargo, existe en el mercado una gran variedad de estos alcoholes alcoxilados, particularmente alcoholes etoxilados y/o propoxilados. Existen catálogos de tensioactivos en los que figuran diferentes tensioactivos, incluidos los tensioactivos no iónicos.

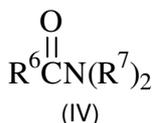
20 Por tanto, los alcoholes alcoxilados preferidos para su uso en la presente invención son tensioactivos no iónicos según la fórmula  $R^1O(E)_e(P)_pH$ , donde R es una cadena hidrocarbonada de aproximadamente 2 a aproximadamente 24 átomos de carbono, E es óxido de etileno, P es óxido de propileno, y donde e y p, que representan el grado medio de etoxilación y propoxilación, respectivamente, son de 0 a 24 (siendo la suma de e + p al menos 1). Preferiblemente, el resto hidrófobo del compuesto no iónico puede ser un alcohol primario o secundario, lineal o ramificado que tiene de 8 a 24 átomos de carbono.

30 En algunas realizaciones, los tensioactivos no iónicos preferidos son los productos de condensación de óxido de etileno y/u óxido de propileno con un alcohol que tiene una cadena de alquilo lineal o ramificada que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 15 átomos de carbono, en donde el grado de alcoxilación (etoxilación y/o propoxilación) es de 1 a 25, preferiblemente de 2 a 18, y más preferiblemente de 5 a 12 moles de óxido de alquilo por mol de alcohol. Son especialmente preferidos aquellos tensioactivos que contienen de 5 a 12 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Tales tensioactivos no iónicos adecuados son comercializados por Shell, por ejemplo, con el nombre comercial Dobanol® o por BASF con el nombre comercial Lutensol®.

35 Preferiblemente, el tensioactivo no iónico está comprendido en una cantidad típica de 2% a 40%, preferiblemente de 3% a 30% en peso de la composición limpiadora líquida, y preferiblemente de 3 a 20% en peso de la composición total.

40 Son también adecuados los alquilpoliglicósidos que tienen la fórmula  $R^3O(C_nH_{2n}O)_t(\text{glicosilo})_z$  (fórmula (III)), en donde  $R^3$  de la fórmula (III) se selecciona del grupo que consiste en un alquilo o mezcla de los mismos; un alquilfenilo o mezcla de los mismos; un hidroxialquilo o mezcla de los mismos; un hidroxialquilfenilo o mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos, en las que el grupo alquilo contiene de 10 a 18, preferiblemente de 12 a 14 átomos de carbono; n de la fórmula (III) es 2 o 3, preferiblemente 2; t de la fórmula (III) es de 0 a 10, preferiblemente aproximadamente 0; y z de la fórmula (III) es de 1,3 a 10, preferiblemente de 1,3 a 3, con máxima preferencia de 1,3 a 2,7. El glicosilo se deriva preferiblemente de la glucosa. Son también adecuados el éter de alquilglicerol y el éster de sorbitán.

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



55 en donde  $R^6$  de fórmula (IV) es un grupo alquilo que contiene de 7 a 21, preferiblemente de 9 a 17, átomos de carbono y cada  $R^7$  de la fórmula (IV) se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno; un alquilo  $C_1-C_4$  o mezcla de los mismos; un hidroxialquilo  $C_1-C_4$  o mezcla de los mismos; y un  $-(C_2H_4O)_yH$  o mezcla de los mismos, donde y de la fórmula (IV) varía de 1 a 3. Las amidas preferidas pueden ser una amida de amoniaco  $C_8-C_{20}$ , una monoetanolamida, una dietanolamida, y una isopropanolamida.

60 Otros tensioactivos no iónicos preferidos para usar en la composición limpiadora líquida puede ser la mezcla de alcohol nonílico ( $C_9$ ), decílico ( $C_{10}$ ), undecílico ( $C_{11}$ ) modificados con, de promedio, aproximadamente 5 unidades de óxido de etileno (EO) tal como el Neodol 91-5® comercial o el Neodol 91-8® que está modificado con un promedio de aproximadamente 8 unidades de EO. Son también adecuados los tensioactivos no iónicos etoxilados de cadenas alquílicas mayores como, por ejemplo,  $C_{12}$  o  $C_{13}$  modificado con 5 EO (Neodol 23-5). Neodol® es un

nombre comercial de Shell. Es también adecuada la cadena alquílica de C<sub>12</sub> o C<sub>14</sub> con 7 EO, comercializada con el nombre comercial Novel 1412-7® (Sasol) o el producto Lutensol A 7 N® (BASF).

5 Los tensioactivos no iónicos ramificados preferidos son los alcoholes etoxilados Guerbet C<sub>10</sub> con 5 EO tales como Ethylan 1005, Lutensol XP 50® y los tensioactivos no iónicos de alcohol etoxilado Guerbet C<sub>10</sub> (modificados con EO y PO [óxido de propileno]) tal como la serie comercial Lutensol XL® (XL50, XL70, etc.). Otros tensioactivos no iónicos ramificados incluyen los tensioactivos no iónicos oxorramificados tales como Lutensol ON 50® (5 EO) y Lutensol ON70® (7 EO). Otros tensioactivos no iónicos ramificados adecuados son los derivados del alcohol isotridecílico y modificado con óxido de etileno, como, por ejemplo, Lutensol TO7® (7EO) de BASF y Marlipal O 13/70® (7EO) de Sasol. Son también adecuados los alcoholes grasos etoxilados producidos mediante la reacción de Fisher - Tropsch que comprenden hasta 50% de ramificación (40% de metilo [monometilo o bimetilo], 10% de ciclohexilo) tal como los producidos a partir de los alcoholes Safol® de Sasol; alcoholes grasos etoxilados formados a partir de la reacción oxo en donde, al menos, 50% en peso del alcohol es el isómero C<sub>2</sub> (metilo a pentilo) como los producidos a partir de los alcoholes Isalchem® o Lial® de Sasol; los alcoholes grasos etoxilados que se forman a partir de la reacción oxo modificada en donde, al menos, el 15% en peso del alcohol es el isómero C<sub>2</sub> (metilo a pentilo) como los producidos a partir de los alcoholes Neodol® de Shell.

En una realización preferida, la relación de peso entre el tensioactivo total y el tensioactivo no iónico es de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 7,5, más preferiblemente de 2 a 6.

## 20 Tensioactivo aniónico

Los tensioactivos aniónicos adecuados para usar en la composición limpiadora líquida pueden ser un sulfato, un sulfosuccinato, un sulfoacetato, y/o un sulfonato; preferiblemente un alquilsulfato y/o un alquiletoxisulfato; más preferiblemente, una combinación de un alquilsulfato y/o un alquiloetoxisulfato con un grado de etoxilación de menos de 5, preferiblemente menos de 3, más preferiblemente menos de 2.

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 limpiadora líquida.

30 Los tensioactivos de tipo sulfato o sulfonato para usar en la composición limpiadora líquida incluyen sales o ácidos solubles en agua de alquilo o hidroxialquilo C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> sulfato o sulfonato. Los contraiones adecuados incluyen hidrógeno, catión de metal alcalino o amonio o amonio sustituido, pero preferiblemente sodio. Si la cadena hidrocarbilo es ramificada, preferiblemente comprende una unidad de ramificación de alquilo C<sub>1-4</sub>. 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 la cadena de hidrocarbilo total. Un alquil lineal especialmente preferido incluye el sulfonato C<sub>8</sub> como Witconate NAS 8®, comercializado por Witco.

40 Los tensioactivos de tipo sulfato o sulfonato se pueden seleccionar entre un alquilbenceno sulfonato C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> (LAS), alquilsulfato (AS) C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> primario, de cadena ramificada- y aleatorio; un alquilsulfato C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> secundario (2,3); un alquilalcoxisulfato C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> (AE<sub>x</sub>S) en donde preferiblemente, x es de 1-30; un alquilalcoxicarboxilato C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> que comprende, preferiblemente, aproximadamente 1-5 unidades de etoxilo; alquilsulfato ramificado de cadena media como se indica en US-6.020.303 y US-6.060.443; alquilalcoxisulfato ramificado de cadena media como se indica en US-6.008.181 y US-6.020.303; un alquilbenceno sulfonato modificado (MLAS) como se indica 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; un sulfonato de éster metílico (MES); y un sulfonato de alfa-olefina (AOS).

50 El sulfonato de parafina puede ser monosulfonato o disulfonato y, usualmente es una mezcla de los mismos, obtenido al sulfonar una parafina de 10 a 20 átomos de carbono. Los sulfonatos preferidos son aquellos que tienen cadenas de C<sub>12-18</sub> átomos de carbono y más preferiblemente tienen cadenas de C<sub>14-17</sub>. Los sulfonatos de parafina que tienen el grupo o grupos sulfonato distribuidos a lo largo de la cadena de parafina se describen en US-2.503.280; US-2.507.088; US-260.744; y US-3,372 188.

55 Es también adecuado el tensioactivo de alquil gliceril sulfonato y/o alquil gliceril sulfato descrito en la solicitud de patente de Procter & Gamble WO06/014740: Una mezcla de alquil gliceril sulfonato oligomérico y/o tensioactivo de tipo sulfato seleccionado entre un dímero o mezcla de los mismos; un trímero o mezcla de los mismos; un tetrámero o mezcla de los mismos; un pentámero o mezcla de los mismos; un hexámero o mezcla de los mismos; un heptámero o mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos; en donde la mezcla de alquil gliceril sulfonato oligomérico y/o tensioactivo de tipo sulfato comprende de 0% a 60% en peso de los monómeros.

60 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son el sulfosuccinato y/o sulfoacetato de alquilo, preferiblemente de dialquilo. El sulfosuccinato de dialquilo puede ser un sulfosuccinato de dialquilo C<sub>6-15</sub> lineal o ramificado. El resto alquilo puede ser simétrico (es decir, los mismos restos alquilo) o asimétrico (es decir, diferentes restos alquilo). Preferiblemente, el resto alquilo es simétrico. La composición puede comprender de 2% a 5% en peso de la composición de un sulfosuccinato de dialquilo C<sub>6-14</sub> lineal o ramificado.

65

Los alquilétersulfatos aniónicos ramificados más comunes se obtienen mediante sulfatación de una mezcla de alcoholes ramificados y los alcoholes etoxilados ramificados. Son también adecuados los alcoholes grasos sulfatados producidos mediante la reacción de Fisher - Tropsch que comprenden hasta 50% de ramificación (40% de metilo (monometilo o bimetilo), 10% de ciclohexilo) tal como los producidos a partir de los alcoholes safol de Sasol; alcoholes grasos sulfatados formados a partir de la reacción oxo en donde, al menos, 50% en peso del alcohol es el isómero C<sub>2</sub> (metilo a pentilo) como los producidos a partir de los alcoholes Isalchem® o Lial® de Sasol; los alcoholes grasos sulfatados que se forman a partir de la reacción oxo modificada en donde, al menos, el 15% en peso del alcohol es el isómero C<sub>2</sub> (metilo a pentilo) como los producidos a partir de los alcoholes Neodol® de Shell.

#### 10 Tensioactivo de ion híbrido y tensioactivo anfótero

Los tensioactivos de ion híbrido y anfótero para usar en la composición limpiadora líquida pueden estar comprendidos a un nivel de 0,01% a 20%, preferiblemente de 0,2% a 15%, más preferiblemente de 0,5% a 10% en peso de la composición detergente para lavado de vajilla a mano.

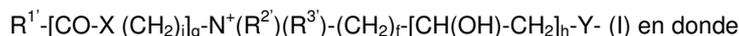
Los tensioactivos de ion híbrido adecuados de la realización preferida contienen grupos tanto ácidos como básicos que forman una sal interna que proporciona grupos hidrófilos tanto catiónicos como aniónicos en la misma molécula en un intervalo relativamente amplio de pH. El grupo catiónico típico es un grupo amonio cuaternario, aunque también pueden utilizarse otros grupos con carga positiva como grupos fosfonio, imidazolio y sulfonio. Los grupos hidrófilos aniónicos típicos son carboxilato y sulfonato, aunque también se pueden utilizar otros grupos como sulfato y fosfonato.

Las composiciones limpiadoras líquidas preferiblemente comprenden además un óxido de amina y/o una betaína. Los óxidos de amina más preferidos son el óxido de dimetilamina de coco o el óxido de amidopropildimetilamina de coco. El óxido de amina puede tener un resto alquilo lineal o ramificado en mitad de la cadena. Los óxidos de amina lineales típicos incluyen los óxidos de amina solubles en agua que contienen un resto alquilo R<sup>4</sup> C<sub>8-18</sub> y 2 restos R<sup>5</sup> y R<sup>8</sup> seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo C<sub>1-3</sub> y mezclas de los mismos; y un grupo hidroxialquilo C<sub>1-3</sub> y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el óxido de amina se caracteriza por la fórmula R<sup>4</sup> - N(R<sup>5</sup>)(R<sup>8</sup>) → O en donde R<sup>4</sup> es un alquilo C<sub>8-18</sub> y R<sup>5</sup> y R<sup>8</sup> se seleccionan del grupo que consiste en un metilo; un etilo; un propilo; un isopropilo; un 2-hidroxi-etilo; un 2-hidroxi-propilo; y un 3-hidroxi-propilo. El tensioactivo de óxido de amina lineal puede incluir en particular un óxido de alquildimetilamina C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> lineal y un óxido de alcoxietildihidroxi-etilamina C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> lineal. Los óxidos de amina preferidos incluyen los óxidos de alquil dimetilamina C<sub>10</sub> lineales, C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> lineales y C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> lineales.

En la presente memoria "ramificado en mitad de la cadena" significa que el óxido de amina tiene n<sub>1</sub> átomos de carbono con una ramificación alquilo en el resto alquilo que tiene n<sub>2</sub> 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 n<sub>1</sub> y n<sub>2</sub> 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 (n<sub>1</sub>) debe ser aproximadamente el mismo número de átomos de carbono que en el alquilo (n<sub>2</sub>) ramificado de forma que el resto alquilo y el alquilo ramificado sean simétricos. En la presente memoria "simétrico" significa que | n<sub>1</sub>-n<sub>2</sub> | 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 del óxido de amina ramificado en mitad de la cadena para su uso en la presente invención.

El óxido de amina comprende además dos restos, seleccionados independientemente entre un alquilo C<sub>1-3</sub>; un grupo hidroxialquilo C<sub>1-3</sub>; o un grupo de poli(óxido de etileno) que contiene un promedio de 1 a 3 grupos de óxido de etileno. Preferiblemente los dos restos se seleccionan de un alquilo C<sub>1-3</sub>, más preferiblemente ambos se seleccionan como un alquilo C<sub>1</sub>.

Otros tensioactivos adecuados contienen una betaína como una alquilbetaína, una alquilamidobetaína, una amidazolinobetaína, una sulfobetaína (sultaínas INCI) así como una fosfobetaína y, preferiblemente, satisface la fórmula I:



R<sup>1</sup> es un resto alquilo saturado o insaturado C<sub>6-22</sub>, preferiblemente un resto alquilo C<sub>8-18</sub>, en particular un resto alquilo C<sub>10-16</sub> saturado, por ejemplo, un resto alquilo C<sub>12-14</sub> saturado;

X es NH, NR<sup>4</sup> con un resto alquilo C<sub>1-4</sub> R<sub>4</sub>, O, o S,

j es un número de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 5, en particular aproximadamente 3,

g es 0 o 1, preferiblemente aproximadamente 1,

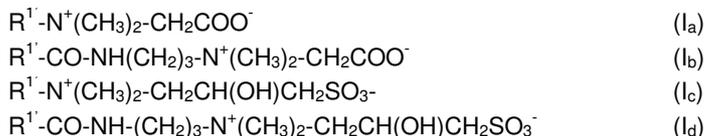
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> son, independientemente, resto alquilo C<sub>1-4</sub>, potencialmente sustituido por hidroxilo como, por ejemplo, hidroxietilo; preferiblemente, por un metilo.

f un número de 1 a 4, en particular 1, 2 o 3,

h es 0 o 1, e

5 Y se selecciona entre COO, SO<sub>3</sub>, OPO(OR<sup>5</sup>)O o P(O)(OR<sup>5</sup>)O, en donde R<sup>5</sup> es un átomo de hidrógeno H o un resto alquilo C<sub>1-4</sub>.

Son betaínas preferidas la alquilbetaína de fórmula (I<sub>a</sub>), la alquilamidobetaína de fórmula (I<sub>b</sub>), la sulfobetaína de fórmula (I<sub>c</sub>) y la amidosulfobetaína de fórmula (I<sub>d</sub>);



10 en las que R<sup>1</sup> tiene el mismo significado que en la fórmula I. Las betaínas especialmente preferidas son la carbobetaína en donde Y es [COO], en particular la carbobetaína de fórmula (I<sub>a</sub>) y (I<sub>b</sub>), son más preferidas las alquilamidobetaínas de fórmula (I<sub>b</sub>).

15 Los ejemplos de betaínas y sulfobetaínas adecuadas son los siguientes (designadas según el INCI): amidopropilbetaína de almendra, amidopropilbetaína de albaricoque, amidopropilbetaína de aguacate, amidopropilbetaína de babasú, behenamidopropilbetaína, behenilobetaína, betaína, canolamidopropilbetaína, capril/capramidopropilbetaína, carnitina, cetilbetaína, cocamidoetilbetaína, cocamidopropilbetaína, cocamidopropilhidroxisultaína, cocobetaína, cocohidroxisultaína, coco/oleamidopropilbetaína, cocosultaína, decilobetaína, glicinato de dihidroxietilo, glicinato de dihidroxietilo, glicinato de dihidroxietilsebo, dimeticona propil PG-betaína, drucamidopropilhidroxisultaína, betaína de sebo hidrogenada, isostearamidopropilbetaína, lauramidopropilbetaína, laurilbetaína, laurilhidroxisultaína, laurilsultaína, amidopropilbetaína de leche, amidopropilbetaína de leche, miristamidopropilbetaína, miristilbetaína, oleamidopropilbetaína, oleamidopropilhidroxisultaína, oleilbetaína, amidopropilbetaína de aceituna, palmamidopropilbetaína, palmitamidopropilbetaína, palmitoilcarnitina, amidopropilbetaína de almendra de palma, politetrafluoroetilen acetoxipropil betaína, ricinoleamidopropilbetaína, sesamidopropilbetaína, amidopropilbetaína de soja, estearamidopropilbetaína, estearilbetaína, amidopropilbetaína de sebo, amidopropilhidroxisultaína de sebo, betaína de sebo, dihidroxietilbetaína de sebo, undecilenamidopropil betaína y amidopropilbetaína de germen de trigo. La betaína preferida es, por ejemplo, la cocamidopropilbetaína.

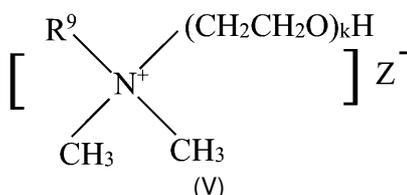
30 Por ejemplo, la cocodimetilbetaína se comercializa con el nombre registrado Amonil 265®. La laurilbetaína es comercializada por Albright & Wilson con el nombre comercial Empigen BB/L®. Otro ejemplo de betaína es el lauriliminodipropionato comercializado por Rhodia con el nombre registrado Mirataine H2C-HA®.

35 Un tensioactivo de ion híbrido especialmente preferido para usar en la realización preferida en donde la composición es una composición para limpieza de superficies duras es el tensioactivo de sulfobetaína, porque proporciona las ventajas de limpieza óptimas de la espuma de jabón.

40 Ejemplos de tensioactivos de tipo sulfobetaína especialmente adecuados incluyen bis(hidroxietil) sulfobetaína de sebo, y cocoamido propilhidroxi sulfobetaína, comercializadas por Rhodia y Witco, con los nombres comerciales Mirataine CBS® y Rewoteric AM CAS 15®, respectivamente.

#### Tensioactivo catiónico

45 En una realización preferida, la composición limpiadora líquida puede comprender un tensioactivo catiónico presente en una cantidad eficaz, más preferiblemente de 0,1% a 20%, en peso de la composición limpiadora líquida. El tensioactivo catiónico adecuado es un tensioactivo de amonio cuaternario. El tensioactivo de amonio cuaternario adecuado se selecciona del grupo que consiste en un tensioactivo de monoalquencil C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> amonio, preferiblemente un N-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o alquencil amonio o una mezcla de los mismos, en donde las posiciones N restantes están sustituidas por un grupo metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. Otro tensioactivo catiónico preferido es un éster alquílico o alquencil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> de un alcohol de amonio cuaternario, tal como un éster cuaternario de cloro. Más preferiblemente, el tensioactivo catiónico tiene la fórmula (V):



55

en donde  $R^9$  de la fórmula (V) es un hidrocarbilo  $C_8-C_{18}$  o una mezcla de los mismos, preferiblemente un alquilo  $C_{8-14}$ , más preferiblemente, un alquilo  $C_8$ ,  $C_{10}$  o  $C_{12}$ ; y Z de la fórmula (V) es un anión, preferiblemente un cloruro o un bromuro.

#### Ingredientes opcionales

5 La composición limpiadora líquida según la presente invención puede comprender diferentes ingredientes opcionales según la ventaja técnica que se desee obtener y las superficies tratadas.

10 Los ingredientes opcionales adecuados para usar en la presente memoria incluyen un material alcalino o una mezcla de los mismos; un ácido orgánico o inorgánico y una sal del mismo o una mezcla del mismo; un agente tamponador o una mezcla del mismo; un polímero modificador de la superficie o una mezcla del mismo; un polímero limpiador o una mezcla del mismo; un blanqueador de peróxigeno o una mezcla del mismo; un inactivador de radicales o una mezcla del mismo; un agente quelante o una mezcla del mismo; un perfume o una mezcla del mismo; un tinte o una mezcla del mismo; un hidrótopo o una mezcla del mismo; un polímero estabilizante de las jabonaduras o una mezcla del mismo; una diamina o una mezcla de la misma; y mezclas de los mismos.

#### Disolvente

20 Los disolventes se usan generalmente para asegurar una calidad del producto preferida para la disolución, espesor y propiedades estéticas y para asegurar un mejor procesamiento. La composición limpiadora líquida de la presente invención puede comprender además un disolvente o una mezcla de los mismos, como ingrediente opcional. De forma típica, en la realización preferida en donde la composición es una composición limpiadora de superficies duras, la composición puede comprender de 0,1% a 10%, preferiblemente de 0,5% a 5%, y más preferiblemente de 1% a 3% en peso de la composición total de un disolvente o una mezcla del mismo. En la realización preferida en donde la composición es una composición detergente para lavado de vajilla a mano, la composición contiene de 0,01% a 20%, preferiblemente de 0,5% a 20%, más preferiblemente de 1% a 10% en peso de un disolvente.

30 En la presente memoria, los disolventes adecuados incluyen alcoholes  $C_1-C_5$  según la fórmula  $R^{10}-OH$  en donde  $R^{10}$  es un grupo alquilo saturado de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4. Los alcoholes adecuados son etanol, propanol, isopropanol o mezclas de los mismos. Otros alcoholes adecuados son alcoholes alcoxilados  $C_{1-8}$  según la fórmula  $R^{11}-(A)_q-OH$  en donde  $R^{11}$  es un grupo alquilo lineal de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 6, y en donde A es un grupo alcoxi preferiblemente propoxi y/o etoxi y q es un número entero de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2. Son alcoholes adecuados el butoxipropoxipropanol (n-BPP), butoxipropanol (n-BP), butoxietanol o mezclas de los mismos. Los alcoholes aromáticos alcoxilados apropiados para ser utilizados en la presente invención son según la fórmula  $R^{12}-(B)_n-OH$  en donde  $R^{12}$  es un grupo arilo sustituido con alquilo o sustituido con un resto no alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 15 y más preferentemente de 2 a 10, en donde A es un grupo alcoxi preferentemente butoxi, propoxi y/o etoxi, y n es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2. Un alcohol aromático adecuado para ser utilizado en la presente invención es alcohol bencílico. El alcohol aromático alcoxilado adecuado es benzoxietanol y/o benzoxipropanol. Otro disolvente adecuado incluye diglicóeter de butilo, alcohol bencílico, éter y diéter de propoxipropoxipropanol (EP 0 859 044), glicol, glicol alcoxilado, éter de glicol  $C_6-C_{16}$ , alcohol aromático alcoxilado, alcohol aromático, alcohol alifático ramificado, alcohol alifático ramificado alcoxilado, alcohol  $C_1-C_5$  lineal alcoxilado, alcohol  $C_1-C_5$  lineal, amina, hidrocarburo y halohidrocarburo de alquilo y cicloalquilo  $C_8-C_{14}$ , y mezclas de los mismos.

#### Perfume

45 La composición limpiadora líquida de la presente invención puede comprender un ingrediente de perfume, o mezclas de los mismos, en cantidad de hasta un 5,0% en peso de la composición total, preferiblemente en cantidad de 0,1% a 1,5%. Compuestos y composiciones de perfumes adecuados para su uso en la presente invención son por ejemplo los descritos en los documentos EP-A-0 957 156 en el párrafo titulado "Perfume" en la página 13.

#### Tinte

55 La composición limpiadora líquida según la presente invención puede estar coloreada. Por tanto, puede comprender un tinte o una mezcla del mismo. Los tintes adecuados para su uso en la presente invención son los tintes estables en medio ácido. La expresión "estable en medio ácido" significa en la presente memoria un compuesto que es química y físicamente estable en el medio ácido de la composición de la presente memoria.

#### Agente regulador del pH

##### *Material alcalino*

60 Preferiblemente, un material alcalino puede estar presente para ajustar el pH y/o mantener el pH de la composición según la presente invención. La cantidad de material alcalino es de 0,001% a 20%, preferiblemente de 0,01% a 10%, y más preferiblemente de 0,05% a 3% en peso de la composición.

65

Los ejemplos del material alcalino son hidróxido sódico, hidróxido de potasio y/o hidróxido de litio, y/o los óxidos de metales alcalinos tales como el óxido de sodio y/o potasio o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la fuente de alcalinidad es el hidróxido sódico o el hidróxido potásico, preferiblemente el hidróxido sódico.

## 5 *Ácido*

La composición limpiadora líquida de la presente invención puede incluir un ácido. En la presente invención se puede utilizar cualquier ácido conocido por el experto en la técnica. De forma típica, la composición de la presente invención puede comprender hasta 20%, preferiblemente de 0,1% a 10%, más preferiblemente de 0,1% a 5%, aún más preferiblemente de 0,1% a 3%, en peso de la composición total de un ácido.

Los ácidos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en un ácido monocarboxílico o policarboxílico o una mezcla del mismo; un ácido percarboxílico o una mezcla del mismo; un ácido carboxílico sustituido o una mezcla del mismo; y mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos útiles en la presente invención incluyen ácidos cíclicos C<sub>1-6</sub> lineales o que contienen al menos 3 átomos de carbono. La cadena lineal o cíclica que contiene carbono del ácido carboxílico 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 monocarboxílicos y policarboxílicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido láctico, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido tartárico, ácido fórmico, ácido maleico, ácido málico, ácido malónico, ácido propiónico, ácido acético, ácido deshidroacético, ácido benzoico, ácido hidroxibenzoico, y mezclas de los mismos.

Los ácidos percarboxílicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en ácido peracético, ácido percarbónico, ácido perbórico, y mezclas de los mismos.

Los ácidos carboxílicos sustituidos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en un aminoácido o una mezcla del mismo; un ácido carboxílico halogenado o una mezcla del mismo; y mezclas de los mismos.

Los ácidos preferidos para su uso en la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en ácido láctico, ácido cítrico y ácido ascórbico, y mezclas de los mismos. Los ácidos más preferidos para su uso en la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en ácido láctico y ácido cítrico, y mezclas de los mismos. Un ácido incluso más preferido para su uso en la presente invención es el ácido láctico.

Los ácidos adecuados se comercializan por JBL, T&L, o Sigma. El ácido láctico está comercializado por Sigma y Purac.

## 35 *Sal*

En una realización preferida, la composición limpiadora líquida de la presente invención también comprende otras sales como tampón del pH. Las sales están generalmente presentes a un nivel activo de 0,01% a 5%, preferiblemente de 0,015% a 3%, más preferiblemente, de 0,025% a 2,0%, en peso de la composición.

Cuando se incluyen las sales, los iones pueden seleccionarse de magnesio, sodio, potasio, calcio, y/o magnesio y, preferiblemente, de sodio y magnesio, y se añaden como hidróxido, cloruro, acetato, sulfato, formiato, óxido o sal nitrato a la composición de la presente invención.

## 45 *Diamina*

En otra realización preferida, la composición limpiadora líquida de la presente invención comprende una diamina o una mezcla de la misma como tampón del pH. La composición contiene preferiblemente de 0% a 15%, preferiblemente de 0,1% a 15%, preferiblemente de 0,2% a 10%, más preferiblemente de 0,25% a 6%, más preferiblemente de 0,5% a 1.5% en peso de la composición total de al menos una diamina.

Las diaminas orgánicas preferidas son aquellas en las que el pK<sub>1</sub> y el pK<sub>2</sub> 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(metilamina)-ciclohexano (pKa= de 10 a 10,5), 1,3-propanodiamina (pK<sub>1</sub>=10,5; pK<sub>2</sub>=8,8), 1,6-hexanodiamina (pK<sub>1</sub>=11; pK<sub>2</sub>=10), 1,3-pentanodiamina (DYTEK EP®) (pK<sub>1</sub>=10,5; pK<sub>2</sub>=8,9), 2-metil-1,5-pentanodiamina (DYTEK A®) (pK<sub>1</sub>=11,2; pK<sub>2</sub>=10,0). Otros materiales preferidos incluyen diaminas primaria/primaria con separadores de alquileo en el intervalo de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>. En general, se cree que las diaminas primarias son preferidas frente a las diaminas secundarias y terciarias. El pKa se utiliza en la presente memoria tal cual es conocido habitualmente por el experto en la técnica de la química: en una solución completamente acuosa a 25 °C y para una fuerza iónica entre 0,1 a 0,5 M. Las referencias pueden obtenerse de la bibliografía, tal como "Critical Stability Constants: Volumen 2, Amines" de Smith y Martel, Plenum Press, NY y Londres, 1975.

65

Quelante

Se ha descubierto que la adición de un quelante a la composición limpiadora líquida de la presente invención proporciona una mejora inesperada en términos de su capacidad limpiadora. En una realización preferida, la composición de la presente invención puede comprender un quelante a un nivel de 0,1% a 20%, preferiblemente de 0,2% a 5%, más preferiblemente de 0,2% a 3% en peso de la composición total.

Los quelantes adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en un aminocarboxilato o una mezcla del mismo; un aminofosfonato o una mezcla del mismo; un quelante aromático sustituido polifuncionalmente o una mezcla del mismo; y mezclas de los mismos.

Los quelantes preferidos para su uso en la presente invención son los quelantes de tipo aminoácido y, preferiblemente, ácido glutámico-N,N-diacético (GLDA) y derivados y/o quelantes basados en fosfonato y, preferiblemente, ácido dietilentriaminopentametilfosfónico. El GLDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido según la invención, siendo especialmente preferida la sal tetrasódica del mismo.

También se prefieren los aminocarboxilatos, entre los que se incluyen el etilendiaminatetraacetato, N-hidroxietilendiamino-triacetato, nitrilotriacetato, etilendiamina tetrapropionato, trietilentetraaminehexacetato, dietilentriaminapentaacetato, etanoldiglicina; y metal alcalino, amonio, y sales de amonio sustituido de los mismos; y mezclas de los mismos; así como MGDA (ácido metilglicinadiacético), y sales y derivados de los mismos;

Otros quelantes incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcialmente o totalmente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos hidrocarboxílicos y sus sales. Las sales preferidas de los compuestos anteriormente mencionados son las sales de amonio y/o metal alcalino, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y son especialmente preferidas las sales de sodio.

Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de aproximadamente dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales hidrosolubles de, ácido malónico, ácido (etilendioxi) diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo citrato hidrosoluble. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico. Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero del ácido acrílico. Se prefieren los policarboxilatos que tienen los extremos protegidos con sulfonatos.

Otros quelantes de policarboxilato adecuados para su uso en la presente invención incluyen ácido acético, ácido succínico, ácido fórmico; todos preferiblemente en la forma de una sal soluble en agua. Otros policarboxilatos adecuados son los oxodisuccinatos, el carboximetiloxisuccinato y las mezclas de los ácidos tartratomonosuccínico y tartratodisuccínico como, por ejemplo, los descritos US-4.663.071.

Los aminofosfonatos son también adecuados para usar como quelante e incluyen etilendiaminotetrakis (metilfosfonatos) como DEQUEST. Preferiblemente, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

Los quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos son también útiles en las composiciones de la presente invención, tal como se describe en US-3.812.044. Los compuestos preferidos de este tipo en forma ácida son los dihidrodisulfobencenos como el 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

Hidrótopo

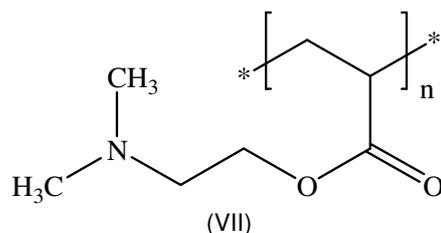
La composición limpiadora líquida de la presente invención puede comprender opcionalmente un hidrótopo en una cantidad eficaz de modo que la composición sea adecuadamente compatible con el agua. La composición de la presente invención comprende de forma típica de 0% a 15% en peso de la composición detergente de un hidrótopo, o mezclas del mismo, preferiblemente de 1% a 10%, con máxima preferencia de 3% a 6%, en peso. 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.

Estabilizantes de las jabonaduras poliméricas

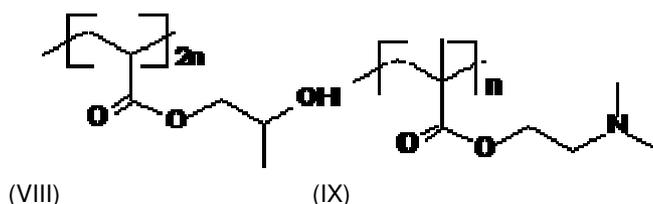
La composición limpiadora líquida de la presente invención puede de forma opcional contener un estabilizante de las jabonaduras polimérico. Estos estabilizantes de las jabonaduras poliméricas proporcionan a la composición mayor volumen de jabonaduras y mayor duración de las mismas. La composición contiene preferiblemente de 0,01% a 15%, preferiblemente de 0,05% a 10%, más preferiblemente de 0,1% a 5%, en peso de la composición total del estabilizante/reforzador de formación de las jabonaduras.

Estos estabilizantes de las jabonaduras poliméricos pueden seleccionarse de homopolímeros de un (N,N-dialquilamino) alquiléster y éster 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 es el éster de (N,N-dimetilamino)alquilacrilato, especialmente el éster de acrilato representado por la fórmula (VII):



Otros polímeros reforzadores de las jabonaduras preferidos son los copolímeros de hidroxipropilacrilato/aminoetilmetacrilato de dimetilo (copolímero de HPA/DMAM), representado por las fórmulas VIII y IX



Otra clase preferida de polímeros reforzadores de formación de las jabonaduras poliméricos son polímeros celulósicos modificados hidrofóbicamente que tienen un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) inferior a 45.000; preferiblemente entre 10.000 y 40.000; más preferiblemente entre 13.000 y 25.000. Los polímeros celulósicos modificados hidrofóbicamente incluyen derivados de éter de celulosa solubles en agua como, por ejemplo, derivados de celulosa aniónicos y catiónicos. Los derivados de celulosa preferidos incluyen metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, y mezclas de los mismos.

#### Método de uso

En el aspecto del método de esta invención, 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, incluida la concentración de ingredientes activos en la composición, el número de platos manchados que se desea limpiar, el grado de suciedad de los platos. 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. Se pueden ver ejemplos adecuados en las composiciones ilustrativas siguientes.

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 una cantidad de 2000 ml a 20.000 ml, de forma más típica de 5000 ml a 15.000 ml de agua, en un fregadero que tiene una capacidad volumétrica en el intervalo de 1000 ml a 20.000 ml, de forma más típica de 5000 ml a 15.000 ml. La vajilla se sumerge 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.

Otro método de uso 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, se pone después 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 del plato durante un período de tiempo que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 segundos, aunque el tiempo real de aplicación dependerá de factores tales 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.

#### Métodos de ensayo

##### 10 Determinación del peso molecular:

El peso molecular se determina en forma de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) mediante cromatografía de filtración en gel (GPC) usando una configuración de columnas GPC en serie HEMA Bio linear, 40•8 mm 10  $\mu$ m, HEMA Bio 100, 300•8 mm, 10  $\mu$ m, HEMA Bio 1000, 300•8 mm, 10  $\mu$ m y HEMA Bio 10000, 300•8 mm, 10  $\mu$ m, (obtenido de PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Alemania). El eluyente es ácido fórmico al 1,5%, el caudal es 1 ml/min, el volumen inyectado es 20  $\mu$ l, la concentración de la muestra es 1%. El método se calibra con un patrón de pululano (MW 342 – 1660000 g/mol, obtenido de PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Alemania).

##### 20 Método de ensayo del brillo

La formulación se analizará diluida con agua del grifo (dureza del agua: 15 gpg, temperatura: 40 °C) para obtener una solución al 10% de la formulación original. Esta solución se aplica mediante una esponja a 3 vasos de agua, que a continuación se enjuagaron durante 10 segundos con agua corriente (dureza del agua: 15 gpg; temperatura: 40 °C). Los vasos se guardaron verticalmente tras el enjuagado, y se dejaron secar a temperatura ambiente (20 °C). Tras el secado, dos jueces evaluaron los vasos visualmente para el brillo con una escala de 0 a 6 puntos (0= ausencia completa de estrías/manchas; 6 = estado muy malo debido a estrías/manchas).

##### Método de ensayo de la viscosidad

30 La viscosidad de la composición de la presente invención se mide en un viscosímetro Brookfield modelo LVDVII+ a 20 °C. El vástago utilizado para estas mediciones es S31 con la velocidad adecuada para medir productos de diferentes viscosidades; por ejemplo, 12 rpm para medir productos de viscosidad superior a 1 Pa.s (1000 cps); 30 rpm para medir productos con viscosidades entre 0,5 Pa.s (500 cps) – 1 mPa.s (1000 cps); 60 rpm para medir productos con viscosidades inferiores a 0,5 mPa.s (500 cps).

#### Ejemplos

##### Ejemplo de composición de lavado de vajillas a mano

40 La Tabla 1 muestra una composición limpiadora líquida conocida que se preparó. La composición se preparó para mostrar la ventaja de brillo obtenida con el lavado de vajillas a mano mediante la adición de estructuras de polietileniminas específicas, tal como se muestra en las Tablas 2 a 4.

Tabla 1: Composición limpiadora antes de añadir la polietilenimina alcoxilada

Ejemplos	(%p/p)
Alquil etoxi sulfato AE <sub>x</sub> S*	16
Óxido de amina	5,0
C <sub>9-11</sub> EO <sub>8</sub>	5
Ethylan 1008®	-
Lutensol® TO 7	-
GLDA <sup>1</sup>	0,7
DTPMP <sup>2</sup>	-
Citrato sódico	-
Disolvente	1,3
Polipropilenglicol (M <sub>n</sub> =2000)	0,5
Cloruro sódico	0,8
Agua	resto

\* El número de átomos de carbono de la cadena alquílica está entre 12 y 13; y x está entre 0,5 y 2.

Ethylan 1008® es un tensioactivo no iónico basado en un alcohol primario sintético, comercializado por AkzoNobel.

Lutensol® TO 7 es un tensioactivo no iónico preparado a partir de un alcohol iso-C<sub>13</sub> saturado.

El disolvente es etanol.

El óxido de amina es óxido de dimetilamina de coco.

<sup>1</sup> Ácido glutámico-N,N-diacético

<sup>2</sup> Ácido dietilentriaminopentametilfosfónico

5 \*\* Los ejemplos pueden tener otros ingredientes opcionales tales como tintes, opacificantes, perfumes, conservantes, hidrótopos, auxiliares de procesamiento, sales, estabilizantes.

10 La Tabla 2 muestra una serie adicional de composiciones limpiadoras preparadas y sometidas a ensayo para determinar el brillo. La formulación de base para todas las composiciones fue la Formulación I de la Tabla 1 anterior. Salvo para la muestra de control (2A), cada una de las composiciones comprende 0,1% de una polietilenimina etoxilada que tiene las características especificadas en la tabla. El ensayo del brillo se realizó según el método anteriormente descrito. Las composiciones 2B, 2C, 2D, y 2E comprenden estructuras PEI que no proporcionan un buen resultado de brillo. Inversamente, la composición 2F ilustra una realización preferida de la presente invención y tiene un brillo especialmente bueno, con un nivel de etoxilación de 40% y una cuaternización de 27%.

15

Tabla 2: Ventaja de brillo derivada de la adición de polietileniminas seleccionadas a la composición limpiadora

	2A (Control)	2B	2C	2D	2E	2F
% Formulación I	100%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%
% PEI	0%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Propiedades de PEI						
- MW de la cadena principal de PEI	-	600	600	600	600	600
- Sustitución EO*	-	10	10	10	10	40
- Sustitución PO**	-	16	16	16	16	0
- % Cuaternización	-	24%	48%	73%	90%	27%
Resultados						
Grado de brillo	2,7	3,0	2,25	2,5	2,2	1,0

\* unidades de óxido de etileno por unidad de NH

\*\* unidades de óxido de propileno por unidad de NH

20

La Tabla 3 muestra una serie adicional de composiciones preparadas y sometidas a ensayo para determinar el brillo. La formulación de base para todas las composiciones fue la Formulación I de la Tabla 1 anterior. Salvo para la muestra de control (3A), cada una de las composiciones comprende 0,1% de una polietilenimina etoxilada que tiene las características especificadas en la tabla. El ensayo del brillo se realizó según el método anteriormente descrito. Las composiciones 3B, y 3C comprenden estructuras PEI que no proporcionan un buen resultado de brillo. Inversamente, las composiciones 3D – 3K ilustran realizaciones preferidas de la presente invención y tienen un brillo especialmente bueno.

25

Tabla 3: Ventaja de brillo derivada de la adición de polietileniminas etoxiladas y cuaternizadas seleccionadas a la composición limpiadora

30

	3A (Control)	3B	3C	3D	3E	3F	3G	3H	3I	3J	3K
% Formulación I	100%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%	99,9%
% PEI	0%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Propiedades de PEI											
- MW de la cadena principal de PEI		600	600	600	600	1800	1800	600	600	1800	1800
- Sustitución EO*		7	7	62	72	30	50	62	72	30	50
- Sustitución PO**		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- % Cuaternización		25%	50%	27%	24%	25%	26%	50%	50%	50%	50%
Resultados											
Grado de brillo	3,6	2,2	2,1	1,5	1,3	1,3	1,5	1,1	1,1	1,3	1,0

\* unidades de óxido de etileno por unidad de NH

\*\* unidades de óxido de propileno por unidad de NH

35

Otros ejemplos de composición detergente

Tabla 4: Otras composiciones limpiadoras adecuadas

5

Ejemplos (%p/p)	1	2	3	4	5
Alquil etoxi sulfato AE <sub>x</sub> S*	28,0	28,0	25,0	27,0	20,0
Óxido de amina	7,0	7,0	7,0	5,0	5,0
C <sub>9-11</sub> EO <sub>8</sub>	-	-	-	3,0	5,0
Ethylan 1008®	-	-	3,0	-	-
Lutensol® TO 7	-	-	-	-	5,0
GLDA <sup>1</sup>	-	-	-	-	1,0
DTPMP <sup>2</sup>	-	-	-	-	0,5
DTPA <sup>3</sup>	-	-	1,0	-	-
MGDA <sup>4</sup>	-	-	-	1,0	-
Citrato sódico	-	-	1,0	-	0,5
Disolvente	2,5	2,5	4,0	3,0	2,0
Polipropilenglicol (M <sub>n</sub> =2000)	1,0	1,0	0,5	1,0	-
Cloruro sódico	0,5	0,5	1,0	1,0	0,5
PEI cuaternizada alcoxilada según la presente invención	0,1	0,2	0,1	0,1	0,5
Agua	resto	resto	resto	resto	resto

Ejemplos (%p/p)	6	7	8	9
Alquil etoxi sulfato AE <sub>x</sub> S*	13	16	17	15
Óxido de amina	4,5	5,5	6,0	5,0
C <sub>9-11</sub> EO <sub>8</sub>	-	2,0	-	5
Ethylan 1008®	-	2,0	-	-
Lutensol® TO 7	4	-	5	-
GLDA <sup>1</sup>	0,7	0,4	0,7	0,7
DTPMP <sup>2</sup>	-	0,3	-	-
Citrato sódico	-	-	0,2	-
Disolvente	2,0	2,0	2,0	1,0
Polipropilenglicol (M <sub>n</sub> =2000)	0,5	0,3	0,5	0,4
Cloruro sódico	0,5	0,8	0,4	0,5
PEI cuaternizada alcoxilada según la presente invención	0,1	0,4	0,1	0,2
Agua	resto	resto	resto	resto

Ejemplos (%p/p)	10	11	12	13
Alquil etoxi sulfato AE <sub>x</sub> S*	16	29	18	20
Óxido de amina	5,0	7,0	6,0	6,5
C <sub>9-11</sub> EO <sub>8</sub>	5	-	-	6,5
Ethylan 1008®	-	-	-	-
Lutensol® TO 7	-	-	-	-
GLDA <sup>1</sup>	0,7	-	-	1,0
DTPMP <sup>2</sup>	-	-	-	-
Citrato sódico	-	-	2,5	-
Disolvente	1,3	4,0	-	2,0
Polipropilenglicol (M <sub>n</sub> =2000)	0,5	1,0	1,0	0,4
Cloruro sódico	0,8	1,5	0,5	0,5
Agua	resto	resto	resto	resto

\* El número de átomos de carbono de la cadena alquílica está entre 12 y 13; y x está entre 0,5 y 2.

Ethylan 1008® es un tensioactivo no iónico basado en un alcohol primario sintético, comercializado por AkzoNobel.

Lutensol® TO 7 es un tensioactivo no iónico preparado a partir de un alcohol iso-C<sub>13</sub> saturado.

El disolvente es etanol.

5 El óxido de amina es óxido de dimetilamina de coco.

<sup>1</sup> Ácido glutámico-N,N-diacético

<sup>2</sup> Ácido dietilentriaminopentametilfosfónico

<sup>3</sup> Ácido dietilentriamino pentaacético

<sup>4</sup> Ácido metilglicina diacético

10 \*\* Los ejemplos pueden tener otros ingredientes opcionales tales como tintes, opacificantes, perfumes, conservantes, hidrótropos, auxiliares de procesamiento, sales, estabilizantes.

Otros ejemplos de composición limpiadora

15 Los siguientes ejemplos adicionales ilustran de forma adicional la presente invención. Las composiciones se preparan combinando los ingredientes mencionados en las proporciones indicadas (% en peso salvo que se indique lo contrario). Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar composiciones utilizadas en un proceso según la presente invención aunque no pretenden necesariamente limitar o de otra manera definir el alcance de la presente invención.

20 Tabla 5: Otras composiciones limpiadoras adecuadas

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
<b>No iónico</b>									
C9/11 EO 8	6,0	6,0	7,0			6,0	6,0	6,0	6,2
C9/11EO 5				3,5					
C12/14 EO21				3,5					
C11 EO 5					7,0				
<b>Aniónico</b>									
NaLAS	2,00	2,25	1,8				1,80	2,25	1,80
NAPS				3,1	3,0	3,0			3,1
C12-14AS									
NaCS									
<b>Tensioactivos auxiliares</b>									
C12-14 AO	1,50	1,25	1,50	3,9	2,0		1,50	1,25	1,50
Betaína C12-14					1,0	3,0			
<b>PEI cuaternizada alcoxilada según la presente invención</b>	0,1	0,3	0,5	0,1	0,2	0,2	0,4	0,05	0,3
<b>Espesantes</b>									
HM-poliacrilato	0,76	0,65	0,75				0,70	0,65	0,65
HM-HEC				0,6	0,8				
Goma X						0,42			
<b>Tampón</b>									
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,77	0,4	0,75	0,1	0,3	0,2	0,75	0,4	0,75
Ácido cítrico	0,046	0,3	0,3	0,75	0,75	0,3	0,3	0,3	0,30
Agente cáustico	0,46	0,76	0,72	0,5	0,5	0,3	0,65	0,65	0,60
<b>Regulador de las jabonaduras</b>									
Ácido graso	0,40	1,0	1,0	0,20	0,50	0,50	0,40	0,40	1,0
<b>Alcoholes grasos ramificados</b>									
Isofol 12		0,2	0,1	0,2	0,3	0,5			0,1
Isofol 16									
<b>Quelantes</b>									

DTPMP		0,3	0,30			0,2			0,3
DTPA	0,25						0,25	0,25	
GLDA									
<b>Disolventes</b>									
IPA						2,0			
n-BPPP					2,0				
N-BP				4,0	2,0			2,0	
<b>Componentes minoritarios y agua</b>	hasta 100%								
<b>pH</b>	10,6	10,5	10,3	9,5	9,0	10,0	10,3	10,5	10,3

- 5 C<sub>9-11</sub> EO<sub>5</sub> es un tensioactivo no iónico C<sub>9-11</sub> EO<sub>5</sub> comercializado por ICI o Shell. C<sub>12,14</sub> EO<sub>5</sub> es un tensioactivo no iónico C<sub>12,14</sub> EO<sub>5</sub> comercializado por Huls, A&W o Hoechst. C<sub>11</sub> EO<sub>5</sub> es un tensioactivo no iónico C<sub>11</sub> EO<sub>5</sub>. C<sub>12,14</sub> EO<sub>21</sub> es un tensioactivo no iónico C<sub>12-14</sub> EO<sub>21</sub>. NaPS es parafina sulfonato de sodio comercializado por Huls o Hoechst. NaLAS es sulfonato de alquilbenceno sódico lineal comercializado por A&W. NaCS es sulfonato de cumeno sódico comercializado por A&W. Isalchem® AS es un tensioactivo de tipo sulfato C<sub>12-13</sub> comercializado por olefinas y tensioactivos Sasol. C<sub>12-14</sub> AO es un tensioactivo de tipo óxido de amina C<sub>12-14</sub>. Betaína C<sub>12-14</sub> es un tensioactivo de tipo betaína C<sub>12-14</sub>.
- 10 DMPEG es un polietilenglicol dimetiléter. HM-HEC es una cetil hidroxietilcelulosa. Isofol 12® es 2-butil octanol comercializado por Condea. Isofol 16® es 2-hexil decanol comercializado por Condea. n-BP es butoxi propanol normal comercializado por Dow Chemicals. IPA es isopropanol. n-BPP es butoxi-propoxi-propanol comercializado por Dow Chemical.
- 15 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Salvo que se indique lo contrario, está previsto que cada una de dichas magnitudes signifique el valor mencionado y un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como "40 mm" significa "aproximadamente 40 mm".
- 20 La mención de cualquier documento no es una admisión de que es técnica anterior con respecto a cualquier invención divulgada o reivindicada en la presente memoria o que en solitario, o en cualquier combinación con cualquiera otra referencia o referencias, enseña, sugiere, describe cualquiera de dicha invención. Además, si cualquier significado o definición de un término en este documento entrara en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en un documento, prevalecerá el significado o la definición asignado al término en este documento.
- 25 Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, resultará obvio para los expertos en la materia que pueden realizarse otros diversos cambios y modificaciones sin alejarse del espíritu y alcance de la invención. Por consiguiente, las reivindicaciones siguientes pretenden cubrir todos esos cambios y modificaciones contemplados dentro del ámbito de esta invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición detergente líquida que comprende:
  - 5 a) de 0,01% a 1.5% en peso de la composición de un polímero de polietilenimina alcoxilada que comprende
    - (1) una cadena principal de polietilenimina;
    - 10 (2) una cadena de poli(óxido de etileno) que tiene un promedio de 30 a 90 unidades de óxido de etileno por unidad de NH en la cadena principal de polietilenimina;
    - (3) un grado de cuaternización entre 1% y 60%; y
  - 15 b) de 0,5% a 40% en peso de un tensioactivo.
2. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, en donde la cadena principal de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 400 g/mol a 10.000 g/mol.
- 20 3. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, en donde el nivel de sustitución de óxido de etileno constituye más de 90% de la alcoxilación total de la cadena principal de polietilenimina.
4. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, que además comprende de 30% a 80% en peso de la composición detergente líquida de un vehículo líquido acuoso.
- 25 5. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, en donde el tensioactivo es un tensioactivo de sulfato o sulfonato seleccionado de alquilsulfonato lineal, sulfato de alcohol graso, alquilsulfato alcoxilado, y mezclas de los mismos.
- 30 6. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, que además comprende de 0,1% a 15% en peso de la composición detergente líquida de un óxido de amina.
7. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, en donde la cadena de polioxi-etileno tiene un promedio de 40 a 80 unidades de óxido de etileno por unidad de NH en la cadena principal de polietilenimina.
- 35 8. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, en donde el grado de cuaternización de la polietilenimina está entre 5% y 40%.
- 40 9. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, en donde la composición además comprende de 2% a 5% en peso de la composición de un dialquil C6-C14 sulfosuccinato lineal o ramificado.
10. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, que comprende además de 45 0,1% a 20% en peso de la composición detergente líquida de un tensioactivo no iónico, tensioactivo catiónico, o mezcla de los mismos.
11. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, que comprende además de 50 0,01% a 20% en peso de la composición detergente líquida de un disolvente y de 0% a 15% en peso de la composición detergente líquida de un hidrótopo.
12. La composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, que comprende además de 0,01% a 15% en peso de la composición detergente líquida de un polímero reforzador de las jabonaduras, un estabilizante de las jabonaduras polimérico, o mezclas de los mismos.
- 55 13. Un método de lavar vajilla con la composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior, en donde se diluyen de 0,01 ml a 150 ml de dicha composición detergente líquida en 2000 ml a 20.000 ml de agua, y los platos se sumergen en la composición diluida así obtenida y se limpian poniendo en contacto la superficie manchada del plato con una bayeta, una esponja o un artículo similar.
- 60 14. Un método para lavar vajilla, en donde los platos se sumergen en un baño de agua o se ponen bajo agua corriente y una cantidad eficaz de una composición detergente líquida según cualquier reivindicación anterior se absorbe sobre un dispositivo y el dispositivo con la composición detergente líquida absorbida se pone en contacto individualmente con la superficie de cada uno de los platos manchados.

15. Un método para limpiar una superficie dura con una composición limpiadora líquida según cualquier reivindicación anterior, comprendiendo dicho método las etapas de aplicar la composición sobre la superficie dura.