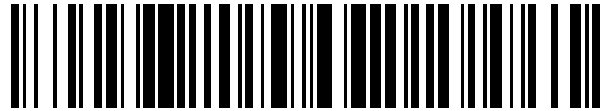


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 929**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2008 E 08847110 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2225355**

54 Título: **Composiciones limpiadoras que comprenden un sistema multi-polimérico que comprende al menos un polímero limpiador de grasa alcoxilado**

30 Prioridad:

09.11.2007 US 2737

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

30.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DANZIGER, JAMES, LEE;
HULSKOTTER, FRANK;
BOUTIQUE, JEAN-POL;
BECKS, VINCENT, JOHN y
VANDENBERGHE, FREDERIK**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 584 929 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

Composiciones limpiadoras que comprenden un sistema multi-polimérico que comprende al menos un polímero limpiador de grasa alcoxilado

5

Campo de la invención

La presente invención está dirigida a composiciones de lavado de ropa y composiciones limpiadoras que contienen un sistema multi-polimérico que comprende un polímero limpiador de grasa anfífilico alcoxilado y o bien un polímero limpiador para suciedad de arcilla o un polímero suspensor de la suciedad.

10

Antecedentes de la invención

Los consumidores desean detergentes para lavado de ropa que incluyan, aunque no de forma limitativa, los que se encuentran en forma de gel o líquida, que proporcionan una limpieza general excelente. La industria de los detergentes de forma típica utiliza tensioactivos, entre otros componentes, para ofrecer esta ventaja. Debido a la cada vez mayor sensibilidad ambiental, así como al incremento de los costes, el uso generalizado de los tensioactivos puede estar perdiendo popularidad. Por consiguiente, los fabricantes de detergentes están estudiando maneras de reducir la dosificación de tensioactivos en la solución de lavado, a la vez que siguen ofreciendo al cliente una limpieza general excelente. Sin embargo, se ha descubierto que la reducción de los niveles de tensioactivos, especialmente tensioactivos derivados de aceite, tales como alquilalilsulfónico lineal, ocasiona una erosión de la eliminación de manchas grasientas.

15

20

25

30

Las manchas y suciedad que se deben eliminar de los tejidos y otras superficies abarca desde suciedades de tipo polar como, por ejemplo, la suciedad proteica, de arcilla, y la suciedad inorgánica, y a suciedades de tipo no polar como, por ejemplo, la suciedad ocasionada por el hollín, el carbón negro, los subproductos de la combustión incompleta de hidrocarburos, y la suciedad orgánica. Puesto que menos tensioactivo está disponible para la limpieza de estas manchas y suciedad, es necesario encontrar otros mecanismos de limpieza. Un método para reducir la dosificación de tensioactivo es formular detergentes para lavado de ropa con polímeros. Al igual que los tensioactivos, los polímeros pueden ser útiles como liberadores de suciedad en los tejidos. Además, o de forma alternativa, algunos polímeros permiten la suspensión de la suciedad dispersada en la solución de lavado que, a su vez, evita que se vuelva a depositar en los tejidos que se están lavando.

35

Por lo tanto, sería deseable proporcionar composiciones detergentes para lavado de ropa que comprendan sistemas de polímeros que ofrezcan una buena y amplia limpieza de la suciedad de superficies y tejidos así como la suspensión de la suciedad. Todavía sería más deseable que dichas composiciones detergentes para lavado de ropa proporcionaran una buena limpieza incluso al formularse con niveles bajos de tensioactivos y disolventes orgánicos. También sería deseable ofrecer estas composiciones detergentes para lavado de ropa en formas tales como gránulos, líquidos o geles.

40

En WO 2006/108857 A1 se describen composiciones limpiadoras con polialquilenimina alcoxiladas. La patente US-5.565.145 describe composiciones que comprenden polímeros de polialquilenimina etoxilada/proxilatadas.

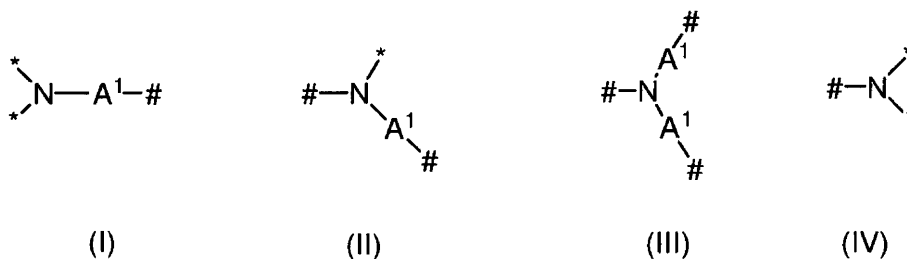
Sumario de la invención

La presente invención se refiere a detergentes para lavado de ropa y composiciones limpiadoras que proporcionan ventajas de limpieza mejoradas que comprenden un sistema de polímeros nuevo. El sistema de polímeros comprende uno o más polímeros limpiadores de grasa anfífilicos alcoxilados, y o bien un polímero limpiador para suciedad de arcilla; o un polímero suspensor de la suciedad.

45

50

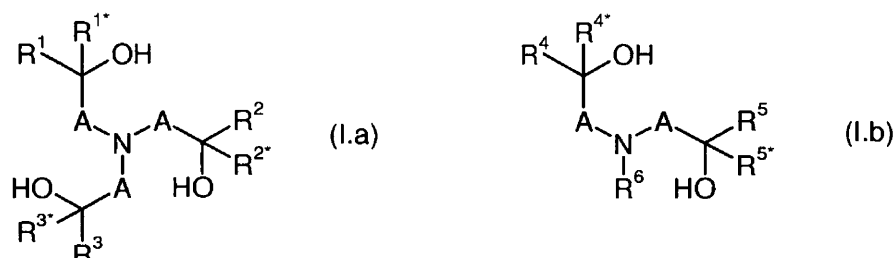
El polímero limpiador de grasa anfífilico alcoxilado comprende una estructura de núcleo y una pluralidad de grupos alcoxilados. La estructura de núcleo comprende o bien i) una estructura de polialquilenimina que comprende, en forma condensada, unidades repetidas de fórmulas (I), (II), (III) y (IV):



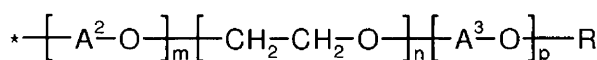
en donde # denota, en cada caso, una mitad de un enlace entre un átomo de nitrógeno y la posición de unión libre de un grupo A¹ de dos unidades repetitivas adyacentes que tienen las fórmulas (I), (II), (III) o (IV); * en cada caso denota una mitad de un enlace a uno de los grupos alcoxilato; y A¹ se selecciona, independientemente entre sí,

55

de alquileo C₂-C₆ lineal o ramificado; en donde la estructura de la polialquilenimina consiste en 1 unidad repetitiva de fórmula (I), x unidades repetitivas de fórmula (II), y unidades repetitivas de fórmula (III), y+1 unidades repetitivas de fórmula (IV), en donde x e y tienen, en cada caso, un valor en el intervalo de 0 a 150; en donde el peso molecular promedio M_w de la estructura de núcleo de polialquilenimina es un valor en el intervalo de 60 g/mol a 10.000 g/mol; o ni) una estructura de polialcanolaminas de los productos de condensación de al menos un compuesto seleccionado de N-(hidroxialquil)aminas de fórmulas (I.a) y/o (I.b),



en donde A se selecciona independientemente de alquileo C₁-C₆; R¹, R^{1*}, R², R^{2*}, R³, R^{3*}, R⁴, R^{4*}, R⁵ y R^{5*} se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo, ciclo alquilo o arilo, en donde los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos; y R⁶ se selecciona de hidrógeno, alquilo, ciclo alquilo o arilo, en donde los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos. La pluralidad de grupos alquilenoxi se selecciona independientemente de unidades alquilenoxi de la fórmula (V)



(V)

en donde: * denota, en cada caso, la mitad de un enlace al átomo de nitrógeno de la unidad repetitiva de fórmula (I), (II) o (IV); A² se selecciona, en cada caso, independientemente de 1,2-propileno, 1,2-butileno y 1,2-isobutileno; A³ es 1,2-propileno; R es, en cada caso, seleccionado independientemente de entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄; m tiene un valor promedio en el intervalo de 0 a 2; n tiene un valor promedio en el intervalo de 20 a 50; y p tiene un valor promedio en el intervalo de 10 a 50.

El polímero limpiador para suciedad de arcilla se selecciona del grupo que consiste en oligaminas etoxiladas, oligamina etoxilada metil cuaternaria, oligoaminas bencil cuaternarias etoxiladas, oligoaminas metil cuaternarias etoxisulfatadas, oligoaminas metil cuaternarias propoxiladas-etoxisulfatadas, oligoaminas bencil cuaternarias etoxisulfatadas, oligoaminas bencil cuaternarias propoxiladas-etoxisulfatadas, oligoeteraminas metil cuaternarias etoxiladas, oligoeteraminas bencil cuaternarias etoxiladas, oligoeteraminas metil cuaternarias etoxisulfatadas, oligoeteraminas bencil cuaternarias etoxisulfatadas, y mezclas de las mismas.

El polímero suspensor de suciedad se selecciona del grupo que consiste en i) polietileniminas alcoxiladas que tienen de 5 a 24 grupos etoxilados por grupo -NH y de cero a 12 grupos propoxilados por grupo -NH; y ni) copolímeros con injertos aleatorios que tienen una cadena principal hidrófila que comprende monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácidos C₁₋₆ insaturados, éteres, alcoholes, aldehídos, cetonas o ésteres, unidades de azúcar, unidades alcoxi, anhídrido maleico y polialcoholes saturados, y mezclas de los mismos; y cadenas secundarias hidrófobas seleccionadas del grupo que comprende grupos alquilo C₄₋₂₅, polipropileno; polibutileno, un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico saturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono; un éster de alquilo C₁₋₆ de ácido acrílico o metacrílico; e iii) una mezcla de los mismos.

40 Descripción detallada de la invención

Detergentes para lavado de ropa y composiciones limpiadoras

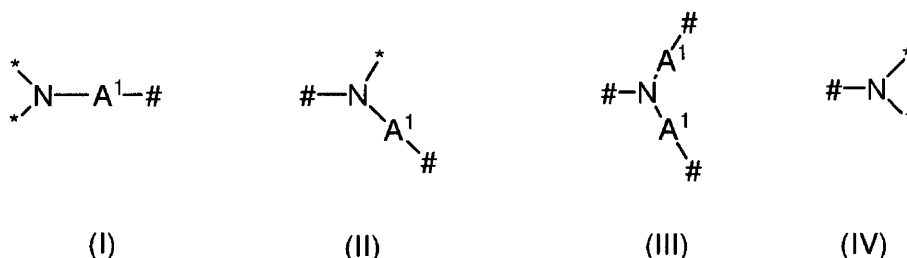
Los detergentes para lavado de ropa y composiciones limpiadoras de la presente invención comprenden un sistema de polímeros que comprende uno o más polímeros limpiadores de grasa anfífilos alcoxilados y, o bien un polímero limpiador para suciedad de arcilla; o un polímero suspensor de la suciedad.

Polímeros limpiadores de grasa anfífilos alcoxilados

Las composiciones de la presente invención comprenden uno o más polímeros limpiadores de grasa anfífilos alcoxilados. Los polímeros limpiadores de grasa anfífilos alcoxilados de la presente invención se refieren a cualesquiera polímeros alcoxilados con propiedades hidrófilas e hidrófobas equilibradas de manera que extraigan las partículas de grasa de los tejidos y las superficies. Realizaciones específicas de los polímeros limpiadores de

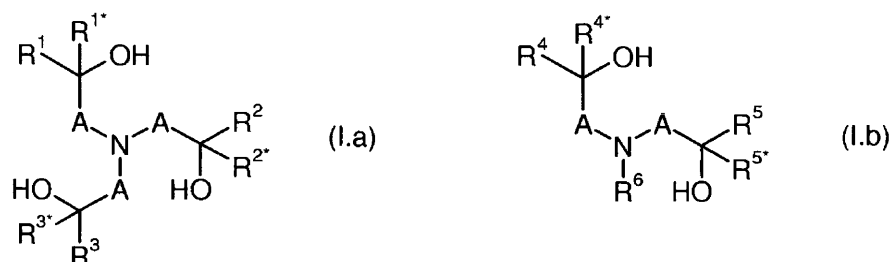
grasa anfífilos alcoxilados de la presente invención comprenden una estructura de núcleo y una pluralidad de grupos alcoxilados unidos a dicha estructura de núcleo.

5 La estructura de núcleo puede comprender una estructura de polialquilenimina que comprende, en forma condensada, unidades repetidas de fórmulas (I), (II), (III) y (IV):



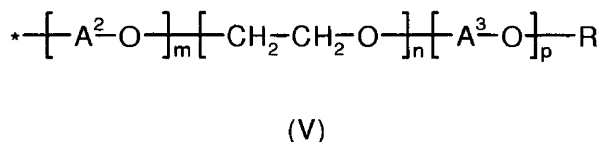
10 en donde # denota, en cada caso, una mitad de un enlace entre un átomo de nitrógeno y la posición de unión libre de un grupo A¹ de dos unidades repetitivas adyacentes que tienen las fórmulas (I), (II), (III) o (IV); * en cada caso denota una mitad de un enlace a uno de los grupos alcoxilato; y A¹ se selecciona, independientemente entre sí, de alquileno C₂-C₆ lineal o ramificado; en donde la estructura de la polialquilenimina consiste en 1 unidad repetitiva de fórmula (I), x unidades repetitivas de fórmula (II), y unidades repetitivas de fórmula (III), y+1 unidades repetitivas de fórmula (IV), en donde x e y tienen, en cada caso, un valor en el intervalo de 0 a 150; en donde el peso molecular promedio M_w de la estructura de núcleo de polialquilenimina es un valor en el intervalo de 60 g/mol a 10.000 g/mol.

La estructura de núcleo puede comprender alternativamente una estructura de polialcanolaminas de los productos de condensación de al menos un compuesto seleccionado de N-(hidroxialquil)aminas de fórmulas (I.a) y/o (I.b),



20 en donde A se selecciona independientemente de alquileno C₁-C₆; R¹, R¹*, R², R²*, R³, R³*, R⁴, R⁴*, R⁵ y R⁵* se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo, ciclo alquilo o arilo, en donde los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos; y R⁶ se selecciona de hidrógeno, alquilo, ciclo alquilo o arilo, en donde los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos.

La pluralidad de grupos alquilenoxi unidos a la estructura de núcleo se selecciona independientemente de unidades alquilenoxi de la fórmula (V)



30 en donde * denota en cada caso, una mitad de un enlace al átomo de nitrógeno de la unidad repetitiva de la fórmula (I), (II) o (IV); A² se selecciona, en cada caso, independientemente de 1,2-propileno, 1,2-butileno y 1,2-isobutileno; A³ es 1,2-propileno; R es, en cada caso, seleccionado independientemente de entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄; m tiene un valor promedio en el intervalo de 0 a 2; n tiene un valor promedio en el intervalo de 20 a 50; y p tiene un valor promedio en el intervalo de 10 a 50.

40 Las realizaciones específicas de los polímeros limpiadores de grasa anfífilos alcoxilados se pueden seleccionar de polialquileniminas alcoxiladas que tienen un bloque interno de poli(óxido de etileno) y un bloque externo de óxido de polipropileno, cuyo grado de etoxilación y el grado de propoxilación no queda por encima o por debajo de los valores limitantes especificados. Determinadas realizaciones de las polialquileniminas alcoxiladas según la presente invención tienen una relación mínima de bloques de polietileno a bloques de polipropileno (n/p) de aproximadamente 0,6, y un máximo de aproximadamente 1,5(x+2y+1)^{1/2}. Se ha descubierto que las polialquileniminas alcoxiladas que tienen una relación n/p de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,2(x+2y+1)^{1/2} tienen propiedades especialmente ventajosas.

Las polialquileniminas alcoxiladas según la presente invención tienen una cadena principal que consiste en átomos de nitrógeno correspondientes a aminas primarias, secundarias y terciarias unidos entre sí mediante radicales alquileo A y distribuidos al azar. Los restos amino primarios presentes al comienzo o al final de la cadena principal y de las cadenas secundarias de la cadena principal de tipo polialquilenimina y que tienen el resto de átomos de hidrógeno sustituidos por unidades alquilenoxi son unidades repetitivas correspondientes a las fórmulas (I) o (IV). Los restos amino secundarios cuyos átomos de hidrógeno restantes son sustituidos posteriormente por unidades alquilenoxi son unidades repetitivas de fórmula (II). Los restos amino terciarios a modo de cadena lateral sobre las cadenas principales corresponden a las unidades repetitivas de fórmula (III).

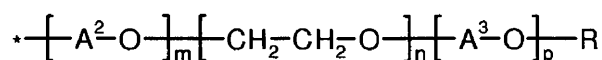
Puesto que la ciclación puede producirse en la formación de la cadena principal de tipo polialquilenimina, también es posible que los restos amino cíclicos estén presentes en pequeña cantidad en la cadena principal. Dichas polialquileniminas que contienen restos amino cíclicos están, por supuesto, alcoxiladas del mismo modo que las que consisten en los restos amino primarios y secundarios no cíclicos.

La cadena principal de tipo polialquilenimina que consiste en los átomos de nitrógeno y en los grupos A¹, tiene un peso molecular promedio M_w de 60 g/mol a 10.000 g/mol, preferiblemente de 100 g/mol a 8000 g/mol y, más preferiblemente, de 500 g/mol a 6000 g/mol.

La suma (x+2y+1) corresponde al número total de unidades alquilenimina presentes en una cadena principal de tipo polialquilenimina individual y, por lo tanto, está relacionada directamente con el peso molecular de la cadena principal de tipo polialquilenimina. Los valores dados en la memoria descriptiva, sin embargo, se refieren al promedio en número de todas las polialquileniminas presentes en la mezcla. La suma (x+2y+2) corresponde al número total de grupos amino presentes en una cadena principal de tipo polialquilenimina.

Los radicales A¹ que conectan los átomos de nitrógeno de los grupos amino pueden ser radicales alquileo C₂-C₆ lineales o ramificados, idénticos o diferentes como, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-isobutileno, 1,2-pentanodiilo, 1,2-hexanodiilo o hexametileno. Un alquileo ramificado preferido es 1,2-propileno. Son un alquileo lineal preferido el etileno y el hexametileno. Un alquileo más preferido es el 1,2-etileno.

Los átomos de hidrógeno de los grupos amino primarios y secundarios de la cadena principal de tipo polialquilenimina se sustituyen por unidades alquilenoxi de fórmula (V).



(V)

En esta fórmula, las variables preferiblemente tienen uno de los significados indicados a continuación:

A² se selecciona, en cada caso, de 1,2-propileno, 1,2-butileno y 1,2-isobutileno; preferiblemente A² es 1,2-propileno; A³ es 1,2-propileno; R es seleccionado, en cada caso, de hidrógeno y de alquilo C₁-C₄ como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo; preferiblemente, R es hidrógeno. El índice m tiene, en cada caso, un valor de 0 a 2; preferiblemente, m es 0 o aproximadamente 1; más preferiblemente, m es 0. El índice n tiene un valor promedio en el intervalo de 20 a 50, preferiblemente en el intervalo de 22 a 40 y, más preferiblemente, en el intervalo de 24 a 30. El índice p tiene un valor promedio en el intervalo de 10 a 50, preferiblemente en el intervalo de 11 a 40 y, más preferiblemente, en el intervalo de 12 a 30.

Preferiblemente, la unidad alcoxi de fórmula (V) es una secuencia no al azar de bloques de tipo alcoxilato. Por secuencia no al azar quiere decirse que el [-A²-O-]_m se añade primero (es decir, en la posición más cercana al enlace con el átomo de nitrógeno de la unidad repetitiva de fórmula (I), (II), o (III)); el [-CH₂-CH₂-O-]_n se añade en segunda posición, y el [-A³-O-]_p se añade en tercera posición. Esta orientación proporciona a la polialquilenimina alcoxilada un bloque de poli(óxido de etileno) interior y un bloque de óxido de polipropileno exterior.

La parte sustancial de estas unidades alquilenoxi de fórmula (V) está formada por las unidades etilenoxi [-CH₂-CH₂-O-]_n y las unidades propilenoxi --[CH₂-CH₂(CH₃)-O-]_p-. Las unidades alquilenoxi pueden tener adicionalmente también una pequeña proporción de unidades propilenoxi o butilenoxi [-A²-O-]_m-, es decir, la estructura principal de polialquilenimina saturada con átomos de hidrógeno puede hacerse reaccionar inicialmente con pequeñas cantidades de hasta aproximadamente 2 mol, especialmente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 mol, en particular de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,2 mol, de óxido de propileno u óxido de butileno por mol de restos NH presentes, es decir, incipientemente alcoxilado.

Esta modificación inicial de la cadena principal de tipo polialquilenimina permite, si es necesario, disminuir la viscosidad de la mezcla de reacción durante la alcoxilación. Sin embargo, la modificación por lo general no afecta las propiedades de rendimiento de la polialquilenimina alcoxilada y de esta forma no constituye una medida preferida.

epoxihexano, 2,3-epoxihexano, 3,4-epoxihexano y 1,2-epoxietilenobenceno. Más preferiblemente, al menos un óxido de alquileo se selecciona de epoxietano y/o epoxipropano.

5 El polímero según la invención se puede obtener preferiblemente haciendo reaccionar de 1 a 100 moles, preferiblemente de 2 a 80 moles de al menos un óxido de alquileo con 1 mol de los restantes grupos hidroxilo y, si está presente, de los grupos amino secundarios del poliéter que se puede obtener por condensación de al menos un compuesto de la fórmula (I.a) y/o (I.b).

10 El polímero según la invención preferiblemente tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 500 a 100.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 1000 a 80.000 g/mol y, en particular, en el intervalo de 2000 a 50.000 g/mol. El polímero según la invención preferiblemente tiene una polidispersidad (Pm/Mn) en el intervalo de 1 a 10, y en particular en el intervalo de 1 a 5.

15 En una realización particular el polímero según la invención se puede obtener mediante un proceso en donde en la etapa a) menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso y más preferiblemente prácticamente no, menos del 0,1% en peso, de compuestos condensables auxiliares diferentes a los compuestos de las fórmulas (I.a) y/o (I.b), se emplean (es decir, se condensan auxiliariamente) en base a la cantidad de los compuestos de las fórmulas (I.a) y/o (I.b).

20 El término "compuesto condensable auxiliar" en la presente memoria comprende compuestos que llevan al menos un átomo de hidrógeno ácido, preferiblemente al menos dos, como los dioles o diaminas. A continuación se proporcionan ejemplos de dichos compuestos condensables auxiliares.

25 En otra realización particular el polímero según la invención se puede obtener mediante un proceso en donde en la etapa a) al menos un compuesto seleccionado de N-(hidroxialquil)aminas de las fórmulas (I.a) y/o (I.b) se está condensando auxiliariamente con al menos un compuesto seleccionado de polioles de la fórmula $Y(OH)_n$, en donde n es un número entero de 2 a 4 e Y denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

30 Los polioles adecuados de la fórmula $Y(OH)_n$ son polioles alifáticos, como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerina, tri(hidroximetil)etano, tri(hidroximetil)propano o pentaeritrit, polioles cicloalifáticos, como 1,4-dihidroxiciclohexano, polioles arilalifáticos, como 1,4-bis-(hidroximetil)benceno, y similares.

35 Si están presentes, los polioles de la fórmula $Y(OH)_n$ están generalmente condensados auxiliariamente en una cantidad de 50% en peso o inferior en base a la cantidad de los compuestos de las fórmulas (I.a) y/o (I.b), es decir, en una cantidad de 0,1% a 50% en peso y más preferiblemente en una cantidad de 1% a 25% en peso.

40 En otra realización particular de la invención el polímero se puede obtener mediante un proceso en donde en la etapa a) al menos un compuesto seleccionado de N-(hidroxialquil)aminas de las fórmulas (I.a) y/o (I.b) se está condensando auxiliariamente con al menos un compuesto seleccionado de poliaminas de la fórmula $Y'(NHR^y)_m$, en donde m es un número entero de 2 a 4, Y' denota un radical alifático, cicloalifático o aromático bivalente, trivalente o tetravalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono y R^y tiene uno de los significados indicados para R^6 o dos radicales R^y juntos pueden formar un grupo alquileo C_1-C_6 .

45 Poliaminas adecuadas de la fórmula $Y'(NHR^y)_m$ son etilendiamina, N,N'-dimetiletilendiamina, N,N'-dietiletilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, piperacina y similares.

50 Si están presentes, las poliaminas de la fórmula $Y'(NHR^y)_m$ están generalmente condensadas auxiliariamente en una cantidad de 50% en peso o inferior en base a la cantidad de los compuestos de las fórmulas (I.a) y/o (I.b), es decir, en una cantidad de 0,1% a 50% en peso y más preferiblemente en una cantidad de 1% a 25% en peso.

Las polialcanolaminas alcoxiladas pueden prepararse de cualquier manera conocida.

55 Los polímeros limpiadores de grasa anfífilos alcoxilados están presentes en las composiciones detergentes y limpiadoras de la presente invención a niveles en el intervalo de aproximadamente 0,05% a 10% en peso de la composición. Las realizaciones de las composiciones pueden comprender de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso. Más específicamente, las realizaciones pueden comprender de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,5% del polímero limpiador de grasa.

60 Polímeros limpiadores para suciedad de arcilla

65 El sistema de polímeros del detergente y las composiciones limpiadoras de la presente invención puede comprender un polímero limpiador para suciedad de arcilla. Según se describe en la patente U.S. número 4.661.288, un polímero limpiador para suciedad de arcilla con la capacidad de retirar la suciedad de las partículas de arcilla de los tejidos durante el lavado. Sin estar limitados por ninguna teoría, los compuestos limpiadores de arcilla deben tener la capacidad de adsorber las capas cargadas negativamente de las partículas de arcilla y la

capacidad de separar las capas cargadas negativamente de la arcilla de modo que las partículas de arcilla pierdan su fuerza cohesiva y se puedan eliminar en el agua de lavado.

Las clases específicas de polímeros limpiadores para suciedad de arcilla que se pueden utilizar en la presente invención pueden incluir, sin limitación, oligaminas etoxiladas, oligamina etoxilada metil cuaternaria, oligoaminas bencil cuaternarias etoxiladas, oligoaminas metil cuaternarias etoxisulfatadas, oligoaminas metil cuaternarias propoxiladas-etoxisulfatadas, oligoaminas bencil cuaternarias etoxisulfatadas, oligoaminas bencil cuaternarias propoxiladas-etoxisulfatadas, oligoeteraminas metil cuaternarias etoxiladas, oligoeteraminas bencil cuaternarias etoxiladas, oligoeteraminas metil cuaternarias etoxisulfatadas, oligoeteraminas bencil cuaternarias etoxisulfatadas, y mezclas de las mismas.

Las realizaciones específicas de los polímeros limpiadores para suciedad de arcilla pueden seleccionarse del grupo que consiste en tetraetilen pentaimina etoxilada; hexametilendiamina dimetil cuaternaria etoxilada; hexametilendiamina dimetil cuaternaria etoxisulfatada; hexametil tri(amina metil cuaternaria) etoxisulfatada; hexametilendiamina dimetil cuaternaria etoxipropoxisulfatada; etoxi hexametilenpoli(amina bencil cuaternaria); hexametilenpoli(amina bencil cuaternaria) etoxisulfatada; bis(hexametilen)triamina etoxilada aproximadamente 30 veces por grupo -NH y cuaternizada al 90%; 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamina dimetil cuaternaria tetrasulfato etoxilada; bis(hexametilen)triamina bencil-cuaternizada transulfatada propoxilada-etoxilada; hexametilendiamina al 50% sulfonatada, propoxilada, etoxilada metil cuaternizada, y mezclas de las mismas. Estos polímeros y los procesos para crearlos, se han descrito en las patentes US-4551506, US-4622378, US-4661288, US-4897898, EP-0137615B, US-6525012, US-6846791, EP-1228035, EP-1228179.

Los polímeros limpiadores para suciedad de arcilla son opcionales en el sistema de polímeros de los detergentes y composiciones limpiadoras de la presente invención. Sin embargo, cuando se usan se utilizan a niveles que oscilan entre aproximadamente 0,05% a 10% en peso de la composición. Las realizaciones de las composiciones pueden comprender de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso. Más específicamente, las realizaciones pueden comprender de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,5% del polímero limpiador de arcilla.

Otros polímeros limpiadores útiles son los poliacrilatos que, preferiblemente, tienen una masa molecular en el intervalo de aproximadamente 2000 a aproximadamente 20.000 g/mol. Debido a su superior solubilidad, se debe dar preferencia en este grupo a su vez a los poliacrilatos de cadena corta que tienen masas molares en el intervalo de 2000 a 10.000 g/mol y más preferiblemente en el intervalo de 3000 a 5000 g/mol. Los polímeros útiles pueden incluir además sustancias que se componen total o parcialmente de unidades de alcohol vinílico o sus derivados.

Los policarboxilatos poliméricos útiles incluyen además policarboxilatos copoliméricos, especialmente aquellos de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Son especialmente útiles los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico que comprenden de aproximadamente un 50% a aproximadamente un 90% en peso de ácido acrílico y de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 50% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa basada en ácidos libres se encuentra generalmente en el intervalo de 2000 a 70.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 20.000 a 50.000 g/mol y especialmente en el intervalo de 30.000 a 40.000 g/mol.

Para mejorar la solubilidad en el agua, los polímeros pueden también comprender ácidos alilulfónicos, como ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilulfónico, o como un monómero. También se da preferencia en particular a polímeros biodegradables compuestos de más de dos unidades monoméricas diferentes, por ejemplo, aquellos que comprenden sales de ácido acrílico y de ácido maleico y también alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico como monómeros o que comprenden sales de ácido acrílico y de ácido 2-alquilalilulfónico y también derivados del azúcar como monómeros. Los copolímeros preferidos incluyen además aquellos que como monómeros preferiblemente comprenden acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

Otra clase útil de copolímeros de policarboxilato son los copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico y los monómeros hidrófobos insaturados etilénicamente que contienen grupos alquilo, arilo, o alcoxi o combinaciones de los mismos.

Los polímeros preferidos incluyen además ácidos amino dicarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se da una especial preferencia a las sales o los ácidos poliaspárticos y derivados de los mismos, de los que se sabe que tienen un efecto estabilizador del blanqueador además de propiedades como aditivos reforzantes de la detergencia secundarios.

Polímero suspensor de la suciedad

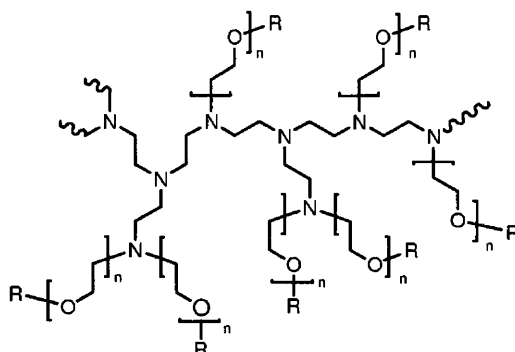
El sistema de polímeros del detergente y las composiciones limpiadoras de la presente invención pueden comprender un polímero suspensor de la suciedad. Un polímero suspensor de la suciedad es cualquier polímero que suspende la suciedad retirada y, por lo tanto, evita que se vuelvan a depositar las partículas de suciedad en la superficie.

Los polímeros suspensores de la suciedad específicos que se pueden utilizar en la presente invención pueden incluir polietileniminas alcoxiladas que tienen una cadena principal de polietileniminas que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000, preferiblemente un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 400 a aproximadamente 7500, preferiblemente un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 500 a aproximadamente 1900 y, preferiblemente, un peso molecular promedio en

5 peso de aproximadamente 3000 a 6000. La cadena principal de la polietilenimina se modifica: (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 modificación de tipo alcoxilación en la sustitución de un átomo de hidrógeno en una cadena de polialcoxileno con un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 restos alcoxi por modificación, en donde el resto alcoxi terminal de la modificación de alcoxilación está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo C₁-C₄ o mezclas de los mismos; (2) una sustitución de un resto alquilo C₁-C₄ y una o dos modificaciones de alcoxilación por átomo de nitrógeno, dependiendo de si la sustitución tiene lugar en un átomo de nitrógeno interno o en un átomo de nitrógeno terminal, en la cadena principal de polietilenimina, consistiendo la modificación de tipo alcoxilación en la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 restos alcoxi por modificación en donde el resto alcoxi terminal está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo C₁-C₄ o mezclas de los mismos; o (3) una combinación de los mismos.

15 La modificación de tipo alcoxilación de la cadena principal de polietilenimina consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno con un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 restos alcoxi, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 restos alcoxi. Los restos alcoxi se seleccionan de etoxi (EO), 1,2-propoxi (1,2-PO), 1,3-propoxi (1,3-PO), butoxi (BO), y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la cadena de polialcoxileno se selecciona de restos etoxi y restos en bloque de etoxi/propoxi. La cadena de polialcoxileno puede tener restos etoxilo en un grado promedio de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 o la cadena de polialcoxileno puede ser restos en bloque de etoxilo/propoxilo con un grado de etoxilación promedio de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 y un grado de propoxilación promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 16.

Una polietilenimina alcoxilada específica tiene la estructura general de la fórmula (I):



fórmula (I)

25 en donde la cadena principal de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 600, η de la fórmula (I) tiene un promedio de 20 y R de la fórmula (I) se selecciona de hidrógeno, un alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos.

30 Estas polietilenimas alcoxiladas, y los procesos para crearlas, se han descrito en las patentes US-3489686, US-5565145, US-6004922, y WO 2006/108857.

El polímero suspensor de la suciedad de forma alternativa puede ser un copolímero con injertos aleatorios anfífilo que tiene una cadena principal hidrófila que comprende monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácidos C₁₋₆ insaturados, éteres, alcoholes, aldehídos, cetonas o ésteres, unidades de azúcar, unidades alcoxi, anhídrido maleico y polialcoholes saturados, y mezclas de los mismos; y cadenas secundarias hidrófobas seleccionadas del grupo que comprende grupos alquilo C₄₋₂₅, polipropileno; polibutileno, un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico saturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono; un éster de alquilo C₁₋₆ de ácido acrílico o metacrílico; o una mezcla de los mismos. Una realización específica del polímero suspensor de la suciedad es un copolímero con injertos aleatorios que tiene una cadena principal hidrófila que comprende polietilenglicol de peso molecular de 4000 a 15.000, y de 50% a 65% en peso de cadenas secundarias hidrófobas formadas mediante la polimerización de al menos un monómero seleccionado de un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico saturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y/o un éster de alquilo C₁₋₆ de ácido acrílico o metacrílico. Otra realización del polímero suspensor de la suciedad es un copolímero con injertos aleatorios que tiene una cadena principal hidrófila que comprende polietilenglicol de peso molecular de 4000 a 15.000, y de 50% a 65% en peso de cadenas secundarias hidrófobas formadas mediante la polimerización de al menos un monómero seleccionado de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o acrilato de butilo. Un ejemplo de dicho polímero sería una base de injerto de poli(óxido de alquileo) soluble en agua que tuviera cadenas secundarias formadas mediante polimerización de un componente de éster de vinilo, teniendo dicho polímero un promedio de ≤ 1 sitio de injerto por cada 50 unidades de óxido de alquileo y masas molares medias M_w de 3000 a 100.000 g/mol. Este polímero del ejemplo 50 podría tener una polidispersidad, M_w/M_n , inferior o igual a aproximadamente 3.

Los polímeros de injerto anfífilos que se utilizan en la presente invención además de los métodos para crearlos se describen en detalle en las patentes EP A-2024479, EP A-219048, EP A-358474, y WO 2006/130442. Pueden estar presentes en el detergente o las composiciones limpiadoras en porcentajes en peso de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 10%, de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%, de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 3% o de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 2%.

Los polímeros de injerto anfífilos son a base de óxidos de polialquilenos solubles en agua como base de un injerto y las cadenas secundarias formadas por polimerización de un componente de éster vinílico. Estos polímeros tienen un promedio \leq a un sitio de injerto por 50 unidades de óxido de alquileno y masas molares (M_w) medias de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 100.000.

Un método de preparar los polímeros de injerto anfífilos comprende las etapas de: polimerizar un componente de éster de vinilo (B) compuesto de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y, si se desea, otro monómero (B2) insaturado etilénicamente, en presencia de un poli(óxido de alquileno) (A) soluble en agua, un iniciador (C) formador de radicales libres y, si se desea, hasta 40% en peso, basado en la suma de componentes (A), (B) y (C), de un disolvente (D) orgánico, a una temperatura de polimerización promedio en la que el iniciador (C) tiene una semivida de descomposición de 40 min a 500 min, de modo que la fracción de monómero de injerto (B) y de iniciador (C) no transformados en la mezcla de reacción se mantiene constantemente en un defecto cuantitativo relativo al poli(óxido de alquileno) (A).

Los polímeros de injerto se caracterizan por su bajo grado de ramificación (grado de injerto); tienen, en promedio, en base a la mezcla de reacción obtenida, no más de 1 sitio de injerto, no más de 0,6 sitios de injerto, no más de 0,5 sitios de injerto o no más de 0,4 sitios de injerto por 50 unidades de óxido de alquileno. Comprenden, en promedio, en base a la mezcla de reacción obtenida, al menos aproximadamente 0,05, o al menos aproximadamente 0,1 sitios de injerto por 50 unidades de óxido de alquileno. El grado de ramificación puede determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopía RMN ^{13}C a partir de la integración de las señales derivadas de las posiciones de injerto y de los grupos $-\text{CH}_2$ del poli(óxido de alquileno).

De conformidad con su bajo grado de ramificación, la relación molar de unidades de óxido de alquileno injertado a no injertado en los copolímeros injertados de la invención es de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,05, de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,035, de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 0,025, o de aproximadamente 0,004 a aproximadamente 0,02.

En algunas realizaciones, los polímeros de injerto de la invención presentan una distribución estrecha de la masa molar y, por lo tanto, una polidispersidad M_w/M_n generalmente inferior o igual a aproximadamente 3, inferior o igual a aproximadamente 2,5, o inferior o igual a aproximadamente 2,3. En algunas realizaciones, su polidispersidad M_w/M_n está en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,2. La polidispersidad de los polímeros de injerto se puede determinar, por ejemplo, mediante cromatografía de filtración en gel usando como patrón un poli(metacrilato de metilo) de distribución estrecha. El peso molecular promedio en peso medio M_w de los polímeros de injerto de la invención es de aproximadamente 3000 a aproximadamente 100.000, de aproximadamente 6000 a aproximadamente 45.000 o, de aproximadamente 8000 a aproximadamente 30.000.

Otras realizaciones de los polímeros de injerto de la invención tienen también sólo un bajo contenido de éster de polivinilo no injertado (B). En general, comprenden una cantidad inferior o igual al 10% en peso, inferior o igual a aproximadamente el 7,5% en peso, o inferior o igual a aproximadamente el 5% en peso de éster de polivinilo no injertado (B).

Debido al bajo contenido de éster de polivinilo no injertado y la relación equilibrada de componentes (A) y (B), los polímeros de injerto de la invención pueden ser solubles en agua o en mezclas de agua/alcohol (por ejemplo, una solución aproximadamente al 25% en peso de éter monobutílico de dietilenglicol en agua). Pueden tener puntos de enturbiamiento bajos pronunciados que, para los polímeros de injerto que son solubles en agua hasta aproximadamente 50 °C, inferiores o igual a aproximadamente 95 °C, inferiores o igual a aproximadamente 85 °C, o inferiores o igual a aproximadamente 75 °C, y, para los otros polímeros de injerto en aproximadamente 25% en peso de éter monobutílico de dietilenglicol, inferiores o igual a aproximadamente 90 °C, o de aproximadamente 45 °C a aproximadamente 85 °C.

En algunas realizaciones, los polímeros de injerto anfífilos de la invención tienen:

(A) de aproximadamente 20% a aproximadamente 70% en peso de un óxido de polialquileno soluble en agua como una base de injerto y

(B) cadenas secundarias formadas mediante polimerización de radicales libres de aproximadamente 30% a aproximadamente 80% en peso de un componente de éster de vinilo compuesto de:

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

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

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

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

10 Los poli(óxidos de alquileo) (A) pueden tener una baja polidispersidad M_w/M_n . En algunas realizaciones, su polidispersidad es inferior o igual a aproximadamente 1,5.

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

Los ejemplos no limitativos de óxidos de polialquileo (A) especialmente adecuados incluyen:

20 (A1) polietilenglicoles que pueden estar terminalmente protegidos en uno o en ambos grupos finales, especialmente por grupos alquilo C₁-C₂₅, que en algunas realizaciones no están eterificados, y tienen masas molares medias M_n de aproximadamente 1500 a aproximadamente 20.000, o de aproximadamente 2500 a aproximadamente 15.000;

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

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

35 En algunas realizaciones, las bases de injerto (A) son los polietilenglicoles (A1). Las cadenas secundarias de los polímeros de injerto de la invención se forman mediante polimerización de un componente de éster de vinilo (B) en presencia de la base de injerto (A). El componente de éster de vinilo (B) puede comprender acetato de vinilo (B1) o propionato de vinilo o mezclas de acetato de vinilo y propionato de vinilo, dándose preferencia en algunas realizaciones al acetato de vinilo como el componente de éster de vinilo (B). Sin embargo, las cadenas secundarias del polímero de injerto pueden formarse también copolimerizando acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y otro monómero (B2) insaturado etilénicamente. La fracción de monómero (B2) en el componente de éster de vinilo (B) puede ser hasta aproximadamente un 30% en peso, lo que corresponde a un contenido en el polímero de injerto de (B2) de aproximadamente un 24% en peso.

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

50 Entre los ejemplos no limitativos específicos se incluyen: ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo C₁-C₁₂ e hidroxil C₂-C₁₂ de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N-C₁-C₁₂-alquil(met)acrilamida, N,N di(C₁-C₆-alquil)(met)acrilamida, ácido maleico, anhídrido maleico y mono(alquilo C₁-C₁₂)ésteres de ácido maleico.

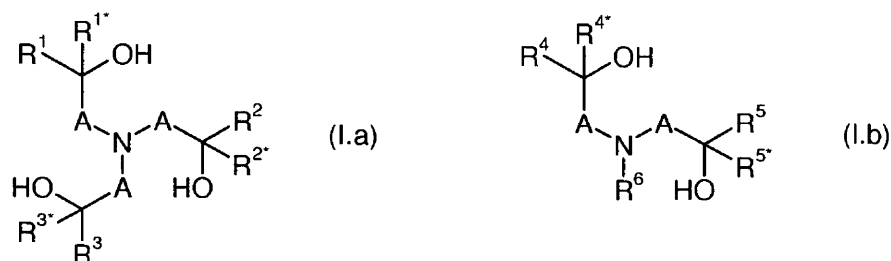
55 En algunas realizaciones, los monómeros (B2) son los ésteres de alquilo C₁-C₈ de ácido (met)acrílico e hidroxietilo acrilato. En algunas realizaciones, se puede dar preferencia a los ésteres de alquilo C₁-C₄ de ácido (met)acrílico. En algunas realizaciones, se puede dar preferencia a monómeros (B2) que son acrilato de metilo, acrilato de etilo y en particular acrilato de n-butilo. Cuando los polímeros de injerto de la invención comprenden los monómeros (B2) como un constituyente del componente de éster de vinilo (B), el contenido de polímeros de injerto en (B2) puede ser de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20% en peso, de aproximadamente 1% a 15% en peso, o de aproximadamente 2% a aproximadamente 10% en peso.

60 El polímero suspensor de la suciedad también se puede seleccionar de derivados cuaternizados y sulfatados de los polímeros de polialcanolaminas alcoxiladas que actúan como polímeros limpiadores de grasa. Para mayor claridad, las polialcanolaminas alcoxiladas no cuaternizadas, no sulfatadas actúan como polímeros limpiadores de grasa en la presente memoria, sin embargo, los derivados cuaternizados, sulfatados son limpiadores de grasa menos eficaces, aunque son buenos polímeros suspensores de la suciedad.

65

Las polialcanolaminas alcoxiladas sulfatadas cuaternizadas se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de:

a) condensación de al menos un compuesto seleccionado de N-(hidroxialquil)aminas de fórmulas (I.a) y/o (I.b),



en donde A se selecciona independientemente de alquileo C₁-C₆; R¹, R^{1*}, R², R^{2*}, R³, R^{3*}, R⁴, R^{4*}, R⁵ y R^{5*} se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo, en donde los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos; y R⁶ se selecciona de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo, en donde los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos; y

b) reaccionando al menos una parte de los grupos hidroxilo restantes y/o, si está presente, al menos una parte de los grupos amino secundarios del poliéter que se proporciona en la etapa a) con al menos un óxido de alquileo y/o derivados de dichos polímeros de polialcanolaminas alcoxiladas que se pueden obtener mediante la etapa adicional de c) cuaternización, protonación, sulfatación y/o fosfatación de dicho polímero.

Los derivados que se pueden obtener mediante la etapa c) cuaternización, protonación, sulfatación y/o fosfatación de los polímeros se obtienen tomando el polímero obtenido en la etapa b) y sometiendo a derivatización o los derivados obtenidos de este modo se pueden someter a una derivatización adicional como cuaternización, protonación, sulfatación y/o fosfatación.

Los derivados de los polímeros de polialcanolaminas alcoxiladas que contienen grupos amonio cuaternarios, es decir, grupos catiónicos cargados, se pueden producir a partir de los átomos de nitrógeno de aminas mediante cuaternización con agentes alquilantes. Estos incluyen alquilo C₁-C₄ haluros o sulfatos, como cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo. Un agente cuaternizado preferido es el sulfato de dimetilo.

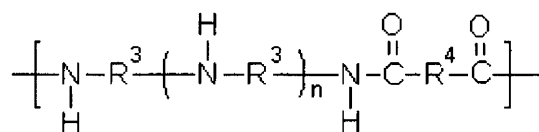
Derivados de los polímeros que contienen grupos catiónicos cargados (diferentes de los grupos amonio cuaternarios) también se pueden producir a partir de los átomos de nitrógeno de amina mediante la protonación con ácidos. Los ácidos adecuados son, por ejemplo, ácidos carboxílicos, como ácido láctico, o ácidos minerales, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

La sulfatación de los polímeros se puede efectuar mediante una reacción con ácido sulfúrico o con un derivado de ácido sulfúrico. De modo que se obtiene alquil éter sulfatos ácidos. Los agentes de sulfatación adecuados son, por ejemplo, ácido sulfúrico (preferiblemente con una resistencia del 75% al 100%, más preferiblemente con una resistencia del 85% al 98%), óleum, SO₃, ácido clorosulfúrico, cloruro de sulfuril, ácido amidosulfúrico y similares. Si se utiliza cloruro de sulfuril como agente de sulfatación el cloro restante se sustituye mediante hidrólisis después de la sulfatación.

El agente de sulfatación se utiliza con frecuencia en una solución equimolar o en cantidades superiores, por ejemplo, a de 1 a 1,5 moles por mol de grupo OH presente en el polímero según la invención. Sin embargo, el agente de sulfatación también se puede utilizar en cantidades sub-equimolares. La sulfatación se puede efectuar en presencia de un disolvente o agente adicional. Un disolvente o agente adicional adecuado es, por ejemplo, el tolueno. Después de la sulfatación, la mezcla de reacción generalmente se neutraliza y se forma de una manera convencional.

La fosfatación de los polímeros se puede efectuar mediante una reacción con ácido fosfórico o con un derivado de ácido fosfórico. De modo que se obtienen fosfatos de alquiléter ácido. La fosfatación de los polímeros generalmente se lleva a cabo de un modo análogo a la sulfatación descrita anteriormente. Los agentes de fosfatación adecuados son, por ejemplo, el ácido fosfórico, el ácido polifosfórico, el pentóxido de fósforo, POCl₃ y similares. Si se utiliza POCl₃ como agente de sulfatación el cloro restante se sustituye mediante hidrólisis después de la sulfatación.

El polímero suspensor de la suciedad también se puede seleccionar de poliamidoamina etoxilada y de ion híbrido de la patente WO2005/093030. Esta es la poliaminoamida modificada que comprende la fórmula (I)



(I)

5 en donde n de la fórmula (I) es un número entero de 1 a 500; R³ de la fórmula (I) se selecciona de un alcanodiilo C₂-C₈, preferiblemente 1, 2-etanedil o 1,3-propano diol; R⁴ de la fórmula (I) se selecciona de un enlace químico, alcanodiilo C₁-C₂₀, alcanodiilo C₁-C₂₀ que comprende 1 a 6 heteroátomos seleccionado del grupo que consiste en oxígeno, azufre, y nitrógeno, alcanodiilo C₁-C₂₀ que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre, y nitrógeno que además comprende uno o más grupos hidroxilo, un radical aromático divalente sustituido o no sustituido, y mezclas de los mismos. en donde la fórmula (I) comprende grupos amino secundarios de la cadena principal de polímeros, los grupos amino secundarios comprenden aminohidrógenos, los aminohidrógenos se sustituyen selectivamente en la poliaminoamida modificada de modo que la poliaminoamida modificada comprende una cuaternización parcial de los grupos amino secundarios sustituyendo selectivamente al menos un aminohidrógeno con al menos un resto alcoxi de la fórmula (II):



(II)

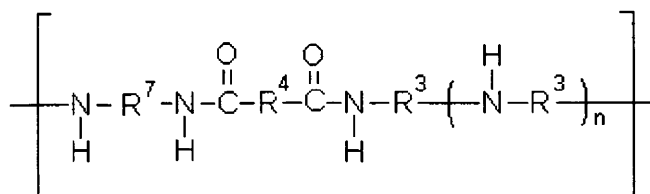
15 en donde A de la fórmula (II) se selecciona de un hidrógeno o grupo ácido, el grupo ácido se selecciona de -B¹-PO(OH)₂, -B¹-S(O)₂OH y -B²-COOH; de modo que B¹ de la fórmula (II) es un enlace individual o alcanodiilo C₁-C₆; y B² de la fórmula (II) es alcanodiilo C₁-C₆; R¹ de la fórmula (II) se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₈, arilo C₆-C₁₆ o arilo C₆-C₁₆ alquilo -C₁-C₄; R² de la fórmula (II) se selecciona independientemente de hidrógeno o metil; y p de la fórmula (II) es un número entero que comprende un promedio en número de al menos 10; con el resto de los aminohidrógenos de los grupos amino secundarios seleccionados del grupo que comprende pares de electrones, hidrógeno, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₆-alquilo C₁-C₄ y la fórmula (III) Alk-O-A, en donde A de la fórmula (III) es hidrógeno o un grupo ácido, el grupo ácido se selecciona de -B¹-PO(OH)₂, -B¹-S(O)₂OH y -B²-COOH; de modo que B¹ de la fórmula (III) se selecciona de un enlace individual o un alcanodiilo C₁-C₆; y B² de la fórmula (III) se selecciona de un alcanodiilo C₁-C₆, y Alk de la fórmula (III) es alcano C₂-C₆-1,2-diol; los grupos amino secundarios de la fórmula (I) se seleccionan además para comprender al menos un resto alquilante de la fórmula (IV):



(IV)

30 en donde R de la fórmula (IV) se selecciona del grupo que consiste en: alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₆ alquilo C₁-C₄ y la fórmula (III) Alk-O-A, la fórmula (II) -(CH₂-CR¹R²-O)_pA; y X de la fórmula (IV) es un grupo saliente seleccionado de halógeno, un alquilo-halógeno, un sulfato, un alquilo sulfonato, un arilo sulfonato, un alquilo sulfato, y mezclas de los mismos.

35 La poliaminoamida modificada puede además comprender diaminas alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas para dar la fórmula general (VII):



(VI)

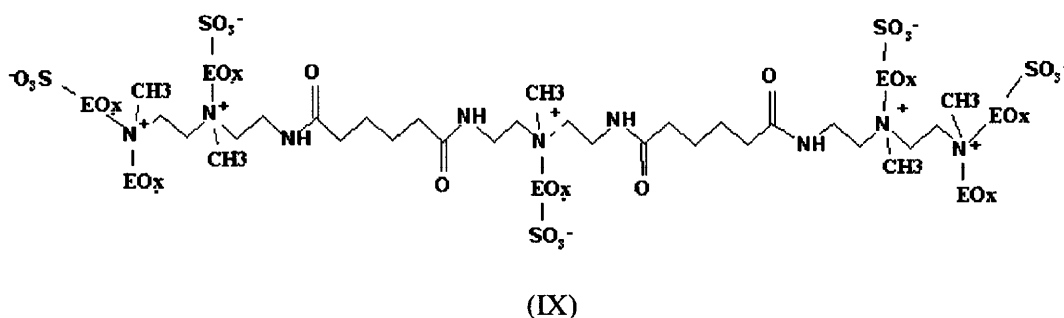
40 en donde R³, R⁴, y n de la fórmula (VI) son los mismos que en la fórmula (I); R⁷ de la fórmula (VI) es un radical orgánico bivalente que lleva de 1 a 20 átomos de carbono, alcanodiilo C₁-C₂₀ que comprende 1 a 6 heteroátomos seleccionado del grupo que consiste en oxígeno, azufre, y nitrógeno, alcanodiilo C₁-C₂₀, alcanodiilo C₁-C₂₀ que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre, y nitrógeno además que comprende uno o más grupos hidroxilo, un radical aromático divalente sustituido o no sustituido, y mezclas de los mismos.

45 La poliaminoamida modificada puede además comprender un resto de esterificación para el resto alcoxi, el resto alquilante, y mezclas de los mismos, siempre que esté presente un grupo hidroxilo en el resto alcoxi y el resto

alquilante. El resto de esterificación puede seleccionarse de ácido clorosulfónico, trióxido de sulfuro, ácido amidosulfónico, polifosfato, cloruro fosforilo, fosforpentóxido, y mezclas de los mismos.

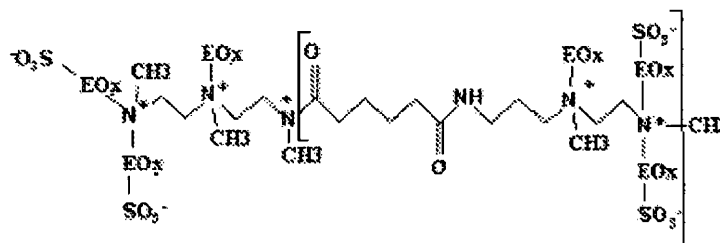
La poliaminoamida puede comprender grupos amino primarios de la cadena principal del polímero, preferiblemente los grupos amino primarios comprenden aminohidrógenos, los aminohidrógenos se modifican comprendiendo al menos un resto alcoxi de la fórmula (II), con el resto de los aminohidrógenos de los grupos amino secundarios siendo modificados todavía más del grupo que consiste en pares de electrones, hidrógeno, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₆ alquilo C₁-C₄ y la fórmula (III) Alk-O-A, y los grupos amino primarios se modifican todavía más comprendiendo al menos un resto alquilante de la fórmula (II). Dicha poliaminoamida modificada puede además comprender un resto de esterificación para el resto alcoxi, el resto alquilante, y mezclas de los mismos, cuando esté presente un grupo hidroxilo en el resto alcoxi y el resto alquilante. Los restos eterificantes se pueden seleccionar de la fórmula (XV) L-B³-A', en donde A' de la fórmula (XV) se selecciona de -COOH, -SO₃H, y -PO(OH)₂, B³ de la fórmula (XV) se selecciona de alcandiilo C₁-C₆; y L de la fórmula (XV) es un grupo saliente que se puede sustituir por nucleofilias.

En una realización, la composición detergente comprende una poliaminoamida modificada de la fórmula (IX):



en donde x de la fórmula (IX) es de 10 a 200, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 150, con máxima preferencia de aproximadamente 21 a aproximadamente 100. Con máxima preferencia el promedio en número de x de la fórmula (IX) está en el intervalo de 15 a 70, especialmente de 21 a 50. EO en la fórmula (IX) representa restos etoxi.

En otra realización, la composición detergente comprende una poliaminoamida modificada de la fórmula (X):



en donde x de la fórmula (X) es de 10 a 200, de aproximadamente 15 a aproximadamente 150, o de aproximadamente 21 a aproximadamente 100. El promedio en número de x de la fórmula (X) está en el intervalo de 15 a 70, especialmente de 21 a 50. EO en la fórmula (X) representa restos etoxi. La relación de ácido dicarboxílico:polialquilenpoliaminas en la fórmula (X) es 4:5 y 35:36.

Otros suspensores de la suciedad contemplados para su uso como polímeros suspensores de la suciedad incluyen la clase de polímeros de poliacrilato, como los copolímeros de óxido (met)acrílico y (met)acrílico-etileno condensado que se describen en la patente US- 3.719.647, y derivados de carboximetilcelulosa que se describen en las de patentes US-3.597.416 y 3.523.088.

Los polímeros suspensores de la suciedad son opcionales en el sistema de polímeros de los detergentes y composiciones limpiadoras de la presente invención. Cuando se utilizan se incorporan a niveles que oscilan entre aproximadamente 0,05% a 10% en peso de la composición. Las realizaciones de las composiciones pueden comprender de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso. Más específicamente, las realizaciones pueden comprender de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,5% del polímero suspensor de suciedad.

Sistema multipolímero

El detergente para lavado de ropa y las composiciones limpiadoras de la presente invención comprenden un sistema de polímeros que comprende al menos uno de los polímeros limpiadores de grasa anfífilos y o bien al menos un polímero limpiador para suciedad de arcilla o al menos un polímero suspensor de la suciedad.

Ingredientes del detergente y las composiciones limpiadoras

Además del sistema de polímeros descrito anteriormente, los detergentes para lavado de ropa y las composiciones limpiadoras generalmente comprenden tensioactivos y, si es apropiado, otros polímeros como sustancias de lavado y aditivos reforzantes de la detergencia, y otros ingredientes habituales, por ejemplo, coaditivos reforzantes de la detergencia, agentes complejantes, blanqueadores, estandarizados, inhibidores de injerto, inhibidores de transferencia de tintes, enzimas y perfumes.

El sistema multi-polímero de la presente invención puede usarse en detergentes para lavado de ropa o en composiciones limpiadoras que comprenden un sistema tensioactivo que comprende alquil C₁₀-C₁₆ benceno sulfonato (LAS) y uno o más tensioactivos auxiliares seleccionados entre tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos o mezclas de los mismos. De forma alternativa, el sistema multipolímero de la presente invención puede utilizarse en detergentes para lavado de ropa o también pueden utilizarse composiciones limpiadoras que comprenden sistemas tensioactivos que comprenden un tensioactivo aniónico cualquiera o una mezcla de los mismos con tensioactivos no iónicos y/o ácidos grasos, de forma opcional complementados por tensioactivos de ion híbrido o los llamados tensioactivos semipolares tales como los N-óxidos de alquildimetilamina C₁₂-C₁₆. En otras realizaciones, el tensioactivo utilizado puede ser, exclusivamente, aniónico o exclusivamente no iónico. Los niveles de tensioactivo adecuados son de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 80% en peso de la composición detergente, de forma más típica de aproximadamente 5% a aproximadamente 60% en peso.

Una clase preferida de tensioactivos aniónicos son las sales de sodio, potasio y alcanolamonio de los alquibencenosulfonatos C₁₀-C₁₆ que pueden prepararse mediante sulfonación (utilizando SO₂ o SO₃) de alquibencenos seguidos de neutralización. Pueden prepararse soluciones patrón de alquibenceno adecuadas a partir de olefinas, parafinas o mezclas de los mismos, utilizando vías de alquilación adecuadas, incluidos procesos a base de sulfúrico y HF. Para la alquilación puede utilizarse cualquier catalizador adecuado, incluidos catalizadores ácidos sólidos como, por ejemplo, los catalizadores ácidos sólidos DETAL™ comercializados por UOP, una empresa de Honeywell. Dichos catalizadores ácidos sólidos incluyen catalizador DETAL™ DA-114 y otros catalizadores ácidos sólidos descritos en las solicitudes de patente concedidas a UOP, Petresa, Huntsman y otros. Debe entenderse y reconocerse que variando el catalizador de la alquilación utilizado es posible modificar ampliamente la posición de la unión covalente del benceno a la cadena hidrocarbonada alifática. Por tanto, los alquibencenosulfonatos útiles en la presente invención pueden variar ampliamente en contenido de isómero 2-fenilo y/o de isómero interno.

La selección del tensioactivo auxiliar puede depender de la ventaja deseada. En una realización, el tensioactivo auxiliar se selecciona como tensioactivo no iónico, preferiblemente alquil C₁₂-C₁₈ etoxilatos. En otra realización, el tensioactivo auxiliar se selecciona como un tensioactivo aniónico, preferiblemente alquil C₁₀-C₁₈ alcoxisulfatos (AE_xS) en donde x es 1-30. En otra realización, el tensioactivo auxiliar se selecciona como tensioactivo catiónico, preferiblemente cloruro de dimetilhidroxiethylaurilamonio. Si el sistema tensioactivo comprende alquil C₁₀-C₁₅ benceno sulfonato (LAS), el LAS se usa a un nivel que oscila de aproximadamente 9% a aproximadamente 25%, o de aproximadamente 13% a aproximadamente 25%, o de aproximadamente 15% a aproximadamente 23% en peso de la composición.

En una realización, el sistema tensioactivo puede comprender de 0% a aproximadamente 7%, o de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%, o de aproximadamente 1% a aproximadamente 4%, en peso de la composición, de un tensioactivo auxiliar seleccionado de un tensioactivo auxiliar no iónico, un tensioactivo auxiliar catiónico, un tensioactivo auxiliar aniónico y cualquier mezcla de los mismos.

Los ejemplos no limitativos de tensioactivos auxiliares no iónicos incluyen: alquil C₁₂-C₁₈ etoxilatos, tales como los tensioactivos no iónicos NEODOL® de Shell; alquil C₆-C₁₂ fenol alcoxilatos en donde las unidades alcoxilato son una mezcla de unidades etilenoxi y propilenoxi; condensados de alcohol C₁₂-C₁₈ y alquil C₆-C₁₂ fenol con etoxilados de alquilpoliamina de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno tales como PLURONIC® de BASF; alcoholes C₁₄-C₂₂ ramificados de cadena media, BA, como se indica en la patente US-6.150.322; alquil C₁₄-C₂₂ alcoxilatos ramificados de cadena media, BAE_x, en donde x es de 1-30, como se indica en US-6.153.577, US-6.020.303 y US-6.093.856; alquilpolisacáridos, como se describe en US-4.565.647 Llenado, publicada el 26 de enero de 1986; específicamente alquilpoliglucósidos, según se describe en US-4.483.780 y en US-4.483.779; amidas de ácido graso polihidroxilado, como se describe en US-5.332.528; y tensioactivos de tipo alcohol poli(oxialquilado) terminalmente protegido con grupos éter, como se indica en US-6.482.994 y en WO 01/42408. Son también útiles en la presente invención como tensioactivos no iónicos o como tensioactivos auxiliares los tensioactivos de tipo éster alcoxilado como, por ejemplo, los que tienen la fórmula R¹C(O)O(R²)_nR³ en donde R¹ se selecciona de restos alquilo o alquileo C₆-C₂₂ lineales o ramificados; R² se selecciona de restos C₂H₄ y C₃H₆ y R³ se selecciona de restos H, CH₃, C₂H₅ y C₃H₇; y n tiene un valor comprendido entre 1 y 20. Dichos tensioactivos de tipo éster alcoxilado incluyen los etoxilatos grasos de éster metílico (MEE) y son bien conocidos en la técnica; ver, por ejemplo, US-6.071.873; US-6.319.887; US-6.384.009; US-5.753.606; WO 01/10391, WO 96/23049.

Los ejemplos no limitativos de tensioactivos auxiliares no iónicos semipolares incluyen: óxidos de amina solubles en agua que contienen un resto alquilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 18 átomos de carbono y 2 restos seleccionados del grupo que consiste en restos alquilo y restos hidroxialquilo que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono; óxidos de fosfina solubles en agua que contienen un resto alquilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 18 átomos de carbono y 2 restos seleccionados del grupo que consiste en restos alquilo y restos hidroxialquilo que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono; y sulfóxidos solubles en agua que contienen un resto alquilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 18 átomos de carbono y un resto seleccionado del grupo que consiste en restos alquilo y restos hidroxialquilo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono. Ver WO-01/32816, US-4.681.704 y US-4.133.779.

Ejemplos no limitativos de tensioactivos auxiliares catiónicos incluyen: los tensioactivos de amonio cuaternario que pueden tener hasta 26 átomos de carbono incluyen: los tensioactivos de amonio cuaternario alcoxilato (AQA) según se describe en la patente US-6.136.769; dimetil-hidroxietilamonio cuaternario, como se describe en US-6.004.922; cloruro de dimetil hidroxietil lauril amonio; tensioactivos catiónicos de tipo poliamida, como se describe en WO 98/35002, WO 98/35003, WO 98/35004, WO 98/35005 y WO 98/35006; tensioactivos catiónicos de tipo éster, como se describe en US-4.228.042, US-4.239.660, US-4.260.529 y US-6.022.844; y tensioactivos de tipo amino, como se describe en US-6.221.825 y WO-00/47708, en particular la amido propildimetil amina (APA).

Ejemplos no limitativos de tensioactivos auxiliares aniónicos útiles en la presente invención incluyen: alquil C₁₀-C₂₀ sulfatos (AS) primarios, de cadena ramificada y al azar; alquil C₁₀-C₁₈ sulfatos secundarios (2,3); alquilalcoxisulfato C₁₀-C₁₈ (AE_xS) en donde x es de 1-30; alquil C₁₀-C₁₈ alcoxi carboxilatos que comprenden de 1-5 unidades etoxi; alquilsulfatos ramificados en mitad de la cadena como se indica en US-6.020.303 y US-6.060.443; alquilalcoxisulfatos ramificados en mitad de la cadena como se indica en US-6.008.181 y US-6.020.303; sulfonato de alquilbenceno modificado (MLAS) como se describe en WO 99/05243, WO 99/05242 y WO 99/05244; metil-éster sulfonato (MES); y alfa-olefin sulfonato (AOS) Los tensioactivos aniónicos de la presente invención pueden utilizarse en forma de sus sales de sodio, potasio o alcanolamonio.

La presente invención puede referirse también a las composiciones que comprenden el sistema multipolímero de la invención y un sistema tensioactivo que comprende tensioactivo de tipo alquilsulfonato lineal C8-C18 y un tensioactivo auxiliar. Las composiciones pueden tener cualquier forma, especialmente, en forma de un líquido; un sólido como un polvo, gránulos, aglomerado, pasta, pastillas, bolsas, barras, geles; una emulsión; tipos suministrados en recipientes de dos compartimentos; un detergente en pulverizador o espuma; toallitas prehumedecidas (es decir, la composición limpiadora junto con un material no tejido como se trata en US-6.121.165, Mackey, y col.); toallitas secas (es decir, la composición limpiadora junto con materiales no tejidos, tales como los descritos en US-5.980.931, Fowler, y col.) activados con agua por un consumidor; y otras formas de producto de limpieza homogéneo o multifase para el consumidor. La composición puede estar en forma de pastilla o bolsa, incluyendo bolsas multicompartimentales.

En una realización, la composición limpiadora de la presente invención es una composición detergente para lavado de ropa, líquida o sólida. En otra realización, la composición limpiadora de la presente invención es una composición limpiadora para superficies duras, preferiblemente en donde la composición limpiadora para superficies duras impregna un sustrato de material no tejido. Según se usa en la presente memoria "impregnar" significa que la composición limpiadora para superficies duras se pone en contacto con un sustrato de material no tejido de forma que, al menos, una parte del sustrato de material no tejido quede penetrado por la composición limpiadora para superficies duras; preferiblemente, la composición limpiadora para superficies duras satura el sustrato de material no tejido. La composición limpiadora puede utilizarse también en composiciones para cuidado de vehículos, para limpiar diferentes superficies tales como madera dura, baldosas, cerámica, plástico, cuero, metal, vidrio. Esta composición limpiadora puede también diseñarse para uso en composiciones para higiene personal e higiene de mascotas, tal como una composición de champú, para lavar el cuerpo, jabón líquido o sólido, y otras composiciones limpiadoras en las que el tensioactivo entra en contacto con dureza libre en todas las composiciones que requieren un sistema tensioactivo tolerante a la dureza, como las composiciones para perforaciones petrolíferas.

En otra realización, la composición limpiadora es una composición limpiadora para vajilla tal como una composición líquida para lavado de vajillas a mano, composiciones sólidas para lavavajillas, composiciones líquidas para lavavajillas, y formas de dosificación en pastillas/unidades de composiciones para lavavajillas.

De forma bastante típica, las composiciones limpiadoras en la presente memoria tales como detergentes para lavado de ropa, aditivos detergentes para lavado de ropa, limpiadores para superficies duras, pastillas sintéticas y de jabón para lavado de ropa, suavizantes de tejidos y líquidos y sólidos para el tratamiento de tejidos, y artículos de tratamiento de todo tipo requerirán varios adyuvantes, aunque los productos con una formulación bastante sencilla, como los aditivos blanqueadores, pueden requerir solo, por ejemplo, un agente blanqueante de oxígeno y un tensioactivo como se ha descrito en la presente memoria. Un listado comprehensivo de materiales adyuvantes para lavado de ropa o limpieza se puede encontrar en WO 99/05242.

Los adyuvantes limpiadores habituales incluyen aditivos reforzantes de la detergencia, enzimas, polímeros no descritos anteriormente, blanqueadores, activadores del blanqueador, materiales catalíticos y similares,

excluyendo cualesquiera materiales descritos anteriormente en la presente memoria. Otros agentes limpiadores en la presente memoria pueden incluir reforzadores de formación de las jabonaduras, supresores de las jabonaduras (antiespumantes) y similares, ingredientes activos diversos o materiales especializados como polímeros dispersantes (por ejemplo, los comercializados por BASF Corp. o Rohm & Haas) distintos de los anteriormente descritos, motas de color, protección de plateados, agentes contra el deslustre y/o anticorrosión, tintes, cargas, germicidas, fuentes de alcalinidad, hidrótrofos, antioxidantes, agentes estabilizadores de enzimas, precursores de perfume, perfumes, agentes solubilizantes, vehículos, coadyuvantes del proceso, pigmentos, y, para las formulaciones líquidas, disolventes, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, agentes elastizantes de la estructura, suavizantes de tejidos, agentes antiabrasión, hidrótrofos, coadyuvantes del proceso, y otros agentes para el cuidado de tejidos, superficies y agentes para el cuidado de la piel. Los ejemplos adecuados de dichos otros agentes limpiadores y niveles de uso se encuentran en US-5.576.282, US-6.306.812 B1 y US-6.326.348 B1.

Método de uso

La presente invención incluye un método para limpiar una superficie objetivo. Tal y como se usa en la presente memoria "superficie objetivo" puede incluir superficies tales como tejido, platos, vasos y otras superficies de cocina, superficies duras, cabello o piel. Según se usa en la presente memoria "superficie dura" incluye superficies duras encontradas, de forma típica, en un hogar tales como madera dura, baldosa, cerámica, plástico, cuero, metal, vidrio. Dichos métodos incluyen las etapas de poner en contacto la composición que comprende el compuesto de poliol modificado, en forma pura o diluido en la solución de lavado, con al menos una parte de una superficie objetivo y a continuación opcionalmente aclarando la superficie objetivo. Preferiblemente la superficie objetivo se ha sometido a una etapa de lavado antes de la etapa de aclarado opcional anteriormente mencionada. A efectos de la presente invención, el lavado incluye, pero no está limitado a, fregado, frotado y agitación mecánica.

Como podrá apreciar el experto en la técnica, las composiciones limpiadoras de la presente invención son idealmente adecuadas para usar en el cuidado del hogar (composiciones limpiadoras de superficies duras) y/o aplicaciones de lavado de ropa.

El pH de la solución de la composición se escoge de modo que sea el más complementario a una superficie objetivo que debe ser limpiada con un amplio intervalo de pH, de aproximadamente 5 a aproximadamente 11. Para la higiene personal, por ejemplo, para la limpieza de la piel y del cabello, el pH de dicha composición preferiblemente es de aproximadamente 5 a aproximadamente 8; para las composiciones limpiadoras para el lavado de ropa el pH es de aproximadamente 8 a aproximadamente 10. Las composiciones se emplean, preferiblemente, a concentraciones de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 10.000 ppm en solución. Las temperaturas del agua preferiblemente están comprendidas en el intervalo de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 100 °C.

Para usar en las composiciones limpiadoras para lavado de ropa, las composiciones preferiblemente se emplean a concentraciones de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 10.000 ppm en solución (o solución de lavado). Las temperaturas del agua, preferiblemente, están comprendidas en el intervalo de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 60 °C. La relación de agua a tejido es, preferiblemente, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1.

El método puede incluir la etapa de poner en contacto un sustrato de material no tejido impregnado con una realización de la composición de la presente invención. Según se usa en la presente memoria "sustrato de material no tejido" puede comprender cualquier hoja o banda de material no tejido convencionalmente preparada que tenga un peso base, calibre (espesor), absorbencia y propiedades de resistencia adecuadas. Los ejemplos de sustratos de material no tejido comercialmente disponibles adecuados incluyen los comercializados bajo el nombre comercial SONTARA® por DuPont y POLYWEB® por James River Corp.

Como apreciará el experto en la técnica, las composiciones limpiadoras de la presente invención están idealmente adecuadas para usar en composiciones limpiadoras líquidas para vajilla. El método para usar una composición líquida para el lavado de vajillas de la presente invención comprende las etapas de poner en contacto platos manchados con una cantidad eficaz, de forma típica de aproximadamente 0,5 ml a aproximadamente 20 ml. (por cada 25 platos tratados) de la composición líquida limpiadora de platos de la presente invención diluida en agua.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Detergente granulado para lavado de ropa

	A	B*	C*	D	E
Fórmula	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Alquil C ₁₁₋₁₂ bencenosulfonato lineal	13-25	13-25	13-25	13-25	9-25
C ₁₂₋₁₈ Sulfato etoxilado	---	---	0-3	---	0-1
C ₁₄₋₁₅ alquiletoxilato (EO=7)	0-3	0-3	---	0-5	0-3

Cloruro de dimetil hidroxietil lauril amonio	---	--	0-2	0-2	0-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} (\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OH}$	20-40	---	18-33	12-22	0-15
Tripolifosfato sódico K1					
Zeolita	0-10	20-40	0-3	--	--
Silicato reforzante de la detergencia	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
Carbonato	0-30	0-30	0-30	5-25	0-20
Pentaacetato de dietilentriamina	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
Poliacrilato	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3
Carboxi metil celulosa	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8	0,2-0,8
Polímero de polialquilenimina alcoxilado limpiador de grasa ¹	1,0%	1,0%		0,25%	0,25%
Polímero de polialcanolaminas alcoxiladas ²			0,75%		
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxisulfatada	-	1,0%	2,0%	0,7%	0,7%
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxilada					
Polímero de polialquilenimina alcoxilado suspensor de la suciedad ³				-	-
Polímero PEG-PVAc ⁴	1,0%	-	-	0,3%	0,3%
Percarbonato	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
Nonanoiloxibencenesulfonato	---	--	0-2	0-2	0-2
Tetraacetililen-diamina	---	--	0-0,6	0-0,6	0-0,6
Ftalocianina tetrasulfonato de cinc	---	--	0-0,005	0-0,005	0-0,005
Abrillantador	0,05-0,2	0,05-0,2	0,05-0,2	0,05-0,2	0,05-0,2
MgSO ₄	---	--	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Enzimas	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Componentes minoritarios (perfume, tintes, estabilizantes de las jabonaduras)	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

¹ núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -NH y 16 grupos propoxilato por -NH.

² núcleo de condensado de trietanolamina de peso molecular 13.600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -OH y 16 grupos propoxilato por -OH.

³ núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 20 grupos etoxilato por -NH.

⁴ El copolímero injertado PEG-PVA es un copolímero de poli(óxido de etileno) injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de poli(óxido de etileno) y múltiples cadenas secundarias de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.

* Comparativa

Ejemplo 2 - Detergente granulado para lavado de ropa

15 Composición de solución acuosa.

Componente	% p/p de solución acuosa
Un compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), en donde n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o variantes sulfatadas o sulfonadas del mismo	1,23
Ácido Etildiamina disuccínico	0,35
Abrillantador	0,12
Sulfato de magnesio	0,72
Copolímero de acrilato/maleato	6,45
Polímero de polialquilenimina alcoxilado limpiador de grasa ¹	0,30
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxisulfatada	0,70
Polímero PEG-PVAc ⁴	0,30

Alquilbencenosulfonato lineal	11,92
Ácido hidroxietano di(metilenfosfónico)	0,32
Carbonato de sodio	4,32
Sulfato de sodio	47,49
Jabón	0,78
Agua	23,30
Otros	0,42
Partes totales	100,00

¹ núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -NH y 16 grupos propoxilato por -NH.

⁴ El copolímero injertado PEG-PVA es un copolímero de poli(óxido de etileno) injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de poli(óxido de etileno) y múltiples cadenas secundarias de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.

Preparación de un polvo secado por pulverización.

Una suspensión acuosa que tiene la composición como se ha descrito anteriormente se prepara con un contenido de humedad de 25,89%. La suspensión acuosa se calienta a 72 °C y se bombea a presión elevada (de $5,5 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ a $6,0 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$) en una torre de secado por pulverización a contracorriente con una temperatura de entrada de aire de 270 °C a 300 °C. Se atomiza la suspensión acuosa y la suspensión acuosa atomizada se seca para obtener una mezcla sólida que se enfría a continuación y se tamiza para retirar el material de tamaño excesivo (>1,8 mm) para formar un polvo secado por pulverización de flujo libre. Se decanta el material fino (<0,15 mm) con el aire de escape de la torre de secado por pulverización y se recoge en un sistema de confinamiento post-torre. El polvo secado por pulverización tiene un contenido de humedad de 1,0% en peso, una densidad aparente de 427 g/l y una distribución de tamaños de partículas tal que 95,2% en peso del polvo secado por pulverización tiene un tamaño de partículas de 150 a 710 micrómetros. A continuación se da la composición del polvo secado por pulverización.

Composición de polvo secado por pulverización.

Componente	% p/p de polvo secado por pulverización
Un compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), en donde n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o variantes sulfatadas o sulfonadas del mismo	1,62
Ácido Etilendiamina disuccínico	0,46
Abrillantador	0,16
Sulfato de magnesio	0,95
Copolímero de acrilato/maleato	8,45
Polímero de polialquilenimina alcoxilado limpiador de grasa ¹	0,75
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxisulfatada	0,75
Polímero PEG-PVAc ⁴	0,69
Alquilbencenosulfonato lineal	15,65
Ácido hidroxietano di(metilenfosfónico)	0,42
Carbonato de sodio	5,65
Sulfato de sodio	61,98
Jabón	1,02
Agua	1,00
Otros	0,55
Partes totales	100,00

¹ núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -NH y 16 grupos propoxilato por -NH.

⁴ El copolímero injertado PEG-PVA es un copolímero de poli(óxido de etileno) injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de poli(óxido de etileno) y múltiples cadenas secundarias de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.

Preparación de una partícula 1 de tensioactivo aniónico

La partícula 1 de tensioactivo detergente aniónico se prepara en lotes de 520 g usando un mezclador Tilt-A-Pin y luego un mezclador Tilt-A-Plow (ambos fabricados por Processall). Se añaden 108 g de sulfato sódico al mezclador Tilt-A-Pin junto con 244 g de carbonato sódico. Se añaden 168 g de 70% pasta de C₂₅E₃S activa (etoxisulfato sódico con base de alcohol C_{12/15} y óxido de etileno) al mezclador Tilt-A-Pin. A continuación se mezclan los componentes a 1200 rpm durante 10 segundos. El polvo resultante se transfiere a continuación a un mezclador Tilt-A-Plow y se mezcla a 200 rpm durante 2 minutos para formar partículas. Las partículas se secan a continuación en un secador de lecho fluido a una velocidad de 2500 l/min a 120° C hasta que la humedad relativa en el equilibrio de las partículas es inferior a 15%. A continuación, se tamizan las partículas secas y se retiene la fracción que pasa a través de una luz de malla de 1180 µm y que queda retenida a 250 µm. La composición de la partícula 1 de tensioactivo detergente aniónico es:

- 25,0% p/p de C₂₅E₃S etoxisulfato sódico
- 18,0% p/p de sulfato sódico
- 57,0% p/p de carbonato sódico

Preparación de una partícula 1 de tensioactivo detergente catiónico.

La partícula 1 de tensioactivo catiónico se elabora en lotes de 14,6 kg en un mezclador Morton FM-50 Loedige. Se premezclan 4,5 kg de sulfato sódico micronizado y 4,5 kg de carbonato sódico micronizado en el mezclador Morton FM-50 Loedige. Se añaden 4,6 kg de solución acuosa de cloruro de mono-alkil C₁₂₋₁₄ mono-hidroxietyl dimetilamonio cuaternario activo al 40% (tensioactivo catiónico) al mezclador Morton FM-50 Loedige mientras el accionamiento principal y la cortadora están funcionando. Después de aproximadamente dos minutos de mezclado, se añade al mezclador 1,0 kg de mezcla de sulfato sódico micronizado y carbonato sódico micronizado con una relación de peso de 1:1. El aglomerado resultante se recoge y seca utilizando un secador de lecho fluido a un ritmo de 2.500 l/min de aire a 100-140 °C durante 30 minutos. El polvo resultante se tamiza y se recoge la fracción que pasa a través de 1400 µm como la partícula 1 de tensioactivo catiónico. La composición de la partícula 1 de tensioactivo catiónico es la siguiente:

- 15% p/p Cloruro de mono-alkilo C₁₂₋₁₄ mono-hidroxietyl-di-metil-amonio cuaternario
- 40,76% p/p de carbonato sódico
- 40,76% p/p de sulfato sódico
- 3,48% p/p de humedad y miscelánea

Preparación de una composición detergente granulada para lavado de ropa

Se dosifican 10,84 kg del polvo secado por pulverización del Ejemplo 2, 4,76 kg de la partícula 1 de tensioactivo detergente aniónico, 1,57 kg de la partícula 1 de tensioactivo detergente catiónico y 7,83 kg (cantidad total) de otro material añadido en seco, dosificado de forma individual en un mezclador en discontinuo de hormigón de 1 m de diámetro a 24 rpm. Una vez dosificados todos los materiales en la mezcladora se mezcla la mezcla durante 5 minutos para formar una composición detergente granulada para lavado de ropa. La formulación de la composición detergente granulada para lavado de ropa se describe a continuación:

Una composición detergente granulada para lavado de ropa

Componente	% p/p de composición detergente granulada para lavado de ropa
Polvo secado por pulverización de la tabla del Ejemplo 2	43,34
91,6% en peso de copo de alquilbenceno sulfonato lineal activo suministrado por Stepan con el nombre comercial Nacconol 90G®	0,22
Ácido cítrico	5,00
Percarbonato de sodio (que tiene de 12% a 15% de AvOx activo)	14,70
Partícula fotoblanqueante	0,01
Lipasa (11,00 mg de sustancia activa/g)	0,70
Amilasa (21,55 mg de sustancia activa/g)	0,33
Proteasa (56,00 mg de sustancia activa/g)	0,43
Agglomerado de tetraacetil etilendiamina (92% en peso de sustancia activa)	4,35
Agglomerado supresor de las jabonaduras (11,5% en peso de sustancia activa)	0,87

ES 2 584 929 T3

Partícula de copolímero de acrilato/maleato (95,7% en peso de sustancia activa)	0,29
Mota de carbonato verde/azul	0,50
Partícula 1 de tensioactivo detergente aniónico	19,04
Partícula 1 de tensioactivo detergente catiónico	6,27
Sulfato de sodio	3,32
Partícula de perfume sólido	0,63
Partes totales	100,00

Ejemplo 3 - Detergentes líquidos para lavado de ropa

Ingrediente	A	B*	C*	D	E	F
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Alquiléter sulfato de sodio	14,4%		9,2%	5,4%		16,0%
Ácido alquilbencenosulfónico lineal	4,4%	12,2%	5,7%	1,3%		5,0%
Alquiletoxilato	2,2%	8,8%	8,1%	3,4%		0,8%
Óxido de amina	0,7%	1,5%				0,7%
Ácido cítrico	2,0%	3,4%	1,9%	1,0%	1,6%	3,0%
Ácido graso	3,0%	8,3%			16,0%	1,7%
Proteasa	1,0%	0,7%	1,0%		2,5%	1,3%
Amilasa	0,2%	0,2%			0,3%	0,4%
Lipasa			0,2%			
Bórax	1,5%	2,4%	2,9%			2,6%
Formiato de calcio y sodio	0,2%					0,2%
Ácido fórmico					1,1%	
Polímero de polialquilenimina alcoxilado limpiador de grasa ¹	1,0%	1,0%		0,25%	0,25%	1,3%
Polímero de polialcanolaminas alcoxiladas ²			0,75%			
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxisulfatada	-	1,0%	2,0%	0,7%	0,7%	1,0%
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxilada						
Polímero de polialquilenimina alcoxilado suspensor de la suciedad ³				-	-	1,5%
Polímero PEG-PVAc ⁴	1,0%	-	-	0,3%	0,3%	
Poliacrilato de sodio				0,2%		
Copolímero de poliácido de sodio			0,6%			
DTPA ⁵	0,1%					
DTPMP ⁶		0,3%				
EDTA ⁷				0,1%		
Agente blanqueante fluorescente	0,15%	0,2%	0,12%	0,12%	0,2%	0,2%
Etolanol	2,5%	1,4%	1,5%			
Propanodiol	6,6%	4,9%	4,0%		15,7%	4,0%
Sorbitol			4,0%			
Etanolamina	1,5%	0,8%	0,1%		11,0%	2,0%
Hidróxido sódico	3,0%	4,9%	1,9%	1,0%		2,9%
Cumensulfonato de sodio		2,0%				
Supresor de las jabonaduras de silicona		0,01%				
Perfume	0,3%	0,7%	0,3%	0,4%	0,6%	0,5%
Opacificante ⁸		0,30%	0,20%		0,50%	
Agua	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto
	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

¹ núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -NH y 16 grupos propoxilato por -NH.

² núcleo de condensado de trietanolamina de peso molecular 13.600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -OH y 16 grupos propoxilato por -OH.

3 núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 20 grupos etoxilato por -NH.

4 El copolímero injertado PEG-PVA es un copolímero de poli(óxido de etileno) injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de poli(óxido de etileno) y múltiples cadenas secundarias de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.

5 ácido dietilenetriaminopentaacético, sal sódica

6 ácido dietilenetriaminopentakismetilfosfónico, sal sódica

7 ácido etilenediaminetetraacético, sal sódica

10 Acusol OP 301

* comparativa

Ingrediente	G	H*	I*	J	K	L
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Ácido alquilbenceno sulfónico	5,5	2,7	2,2	12,2	5,2	5,2
Alquil C12 -14 etoxi 3 sulfato sódico	16,5	20	9,5	7,7	1,8	1,8
Alquilsulfato C12-14 sódico	8,9	6,5	2,9	-		
7-etoxilato de alquilo C12-14					0,15	0,15
8-etoxilato de alquilo C14-15					3,5	3,5
9-etoxilato de alquilo C12-15	1,7	0,8	0,3	18,1	-	-
Ácido graso C12-18	2,2	2,0	-	1,3	2,6	2,6
Ácido cítrico	3,5	3,8	2,2	2,4	2,5	2,5
Enzima proteasa	1,7	1,4	0,4	-	0,5	0,5
Enzima amilasa	0,4	0,3	-	-	0,1	0,1
Enzima mananasa					0,04	0,04
Polímero de polialquilenimina alcoxilado limpiador de grasa ¹	1,3	0,8	0,35	1,0		0,25
Polímero de polialcanolaminas alcoxiladas ²					0,25	
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxisulfatada	-	0,8	0,65	2,5-	-	0,7
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxilada					0,7	
Polímero de polialquilenimina alcoxilado suspensor de la suciedad ³					0,3	
Polímero PEG-PVAc ⁴	0,8	-	-	1,0	-	0,3
Ácido dietilentriaminopenta (metilfosfónico)					0,2	0,2
FWA	-	-	-		,04	,04
Disolventes (1,2-propanodiol, etanol, estabilizantes)	7	7,2	3,6	3,7	1,9	1,9
Estructurante derivado del aceite de ricino hidrogenado	0,3	0,2	0,2	0,2	0,35	0,35
Poliacrilato	-	-	-	0,1	-	-
Copolímero de poliacrilato ⁵	-	-	-	0,5	-	-
Carbonato de sodio	-	-	-	0,3	-	-
Silicato de sodio	-	-	-	-	-	-
Bórax	3	3	2	1,3	-	-
Ácido bórico	1,5	2	2	1,5	1,5	1,5
Perfume	0,5	0,5	0,5	0,8	0,5	0,5
Tampones (hidróxido sódico, monoetanolamina)					3,3	3,3
Agua, tintes y materiales diversos	Resto					

1 núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -NH y 16 grupos propoxilato por -NH.

15 2 núcleo de condensado de trietanolamina de peso molecular 13.600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -OH y 16 grupos propoxilato por -OH.

- ³ núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 20 grupos etoxilato por -NH.
⁴ El copolímero injertado PEG-PVA es un copolímero de poli(óxido de etileno) injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de poli(óxido de etileno) y múltiples cadenas secundarias de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.
⁵ Alco 725 (estireno/acrilato)
⁵ Alco 725 (estireno/acrilato)
^{*} comparativa

10 Ejemplo 4 - Detergentes líquidos para el lavado de vajillas a mano

Composición	A	B
C ₁₂₋₁₃ Natural AE0.6S	29,0	29,0
Óxido de amina C ₁₀₋₁₄ ramificado en mitad de la cadena	--	6,0
Óxido de amina C ₁₂₋₁₄ lineal	6,0	--
Óxido de amina SAFOL® 23	1,0	1,0
C ₁₁ E ₉ no iónico ⁵	2,0	2,0
Etanol	4,5	4,5
Polímero de polialquilenimina alcoxilado limpiador de grasa ¹	1,3	--
Polímero de polialcanolaminas alcoxiladas ²	--	1,3
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxisulfatada	1,3	1,3
Polímero PEG-PVAc ⁴	0,8	0,8
Cumensulfonato de sodio	1,6	1,6
Polipropilenglicol 2000	0,8	0,8
NaCl	0,8	0,8
1,3 BAC Diamina ⁶	0,5	0,5
Polímero reforzador de las jabonaduras ⁷	0,2	0,2
Agua	Resto	Resto

- ¹ núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -NH y 16 grupos propoxilato por -NH.
² núcleo de condensado de trietanolamina de peso molecular 13.600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -OH y 16 grupos propoxilato por -OH.
⁴ El copolímero injertado PEG-PVA es un copolímero de poli(óxido de etileno) injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de poli(óxido de etileno) y múltiples cadenas secundarias de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.
⁵ El tensioactivo no iónico puede ser cualquier tensioactivo de tipo alquilo C₁₁ etoxilado que contiene 9 grupos etoxi.
⁶ 1,3, BAC es 1,3 bis(metilamina)-ciclohexano.
⁷ homopolímero (N,N-dimetilamino)etil metacrilato

25 Ejemplo 5 - Detergente para lavavajillas

	A	B*	C*	D	E
Polímero dispersante ⁵	0,5	5	6	5	5
Carbonato	35	40	40	35-40	35-40
Tripolifosfato de sodio	0	6	10	0-10	0-10
Silicato sólido	6	6	6	6	6
Blanqueador y activadores del blanqueador	4	4	4	4	4
Polímero de polialquilenimina alcoxilado limpiador de grasa ¹	1,0%	1,0%		0,25%	0,25%
Polímero de polialcanolaminas alcoxiladas ²			0,75%		
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxisulfatada	-	1,0%	2,0%	0,7%	0,7%
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxilada					
Polímero de polialquilenimina alcoxilado suspensor de la suciedad ³				0,3%	-

Polímero PEG-PVAc ⁴	1,0%	-	-	-	0,3%
Enzimas	0,3-0,6	0,3-0,6	0,3-0,6	0,3-0,6	0,3-0,6
Citrato disódico dihidrato	0	0	0	2-20	0
Tensioactivo no iónico ⁶	0	0	0	0	0,8-5
Agua, sulfato, perfume, tintes y otros adyuvantes	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%

¹ núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -NH y 16 grupos propoxilato por -NH.

² núcleo de condensado de trietanolamina de peso molecular 13.600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -OH y 16 grupos propoxilato por -OH.

⁴ El copolímero injertado PEG-PVA es un copolímero de poli(óxido de etileno) injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de poli(óxido de etileno) y múltiples cadenas secundarias de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.

⁵ Como ACUSOL® 445N comercializado por Rohm & Haas o ALCOSPERSE® de Alco.

⁶ Como SLF-18 POLY TERGENT de la Olin Corporation.

* comparativa

Ejemplo 6: Composición detergente líquida para lavado de ropa en forma de una bolsa, encapsulada en una película de poli(alcohol vinílico).

	A	B		
		3 producto en bolsa compartimental		
Compartimento n.º	1	1	2	3
Dosificación (g)	36,0	34,0	3,5	3,5
Ácido alquilbenceno sulfónico	14,5	14,5	20,0	
Alquil C12-14 etoxi 3 sulfato	8,5	8,5		
7-etoxilato de alquilo C12-14	12,5	12,5	17,0	
Ácido graso C12-18	14,5	14,5	13,0	
Enzima proteasa	1,5	1,5		
Enzima amilasa	0,2			
Enzima mananasa	0,1			
Gránulo PAP ¹				50,0
Polímero de polialquilenimina alcoxilado limpiador de grasa ²	1,5	2,0		
Hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxisulfatada			2,2	
Polímero de polialquilenimina alcoxilado suspensor de la suciedad ³	4,0	2,0		
Polímero PEG-PVAc ⁴			2,5	
Ácido hidroxietano difosfónico	1,0	0,6	0,6	
Abrillantador	0,2	0,2	0,2	
Disolventes (1,2 propanodiol, etanol), estabilizantes	20	20	25	30,0
Estructurante derivado del aceite de ricino hidrogenado	0,1		0,05	
Perfume	1,8	1,7		
Tampones (hidróxido sódico, monoetanolamina)	Hasta pH 8,0 para líquidos			
Agua y componentes minoritarios (antioxidantes, componentes estéticos,...)	Hasta 100 p			

¹ PAP = Ácido Ftaloil-Amino-Peroxicaproico, en forma de torta de sustancias activas con un 70% de humedad

² núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 24 grupos etoxilato por -NH y 16 grupos propoxilato por -NH.

³ núcleo de polietilenimina de peso molecular 600 g/mol con 20 grupos etoxilato por -NH.

⁴ El copolímero injertado PEG-PVA es un copolímero de poli(óxido de etileno) injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de poli(óxido de etileno) y múltiples cadenas secundarias de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.

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

5 Todos los porcentajes y relaciones se calculan en peso salvo que se indique lo contrario. Todos los porcentajes y relaciones se calculan basados en la composición total salvo que se indique lo contrario.

10 Debe entenderse que cada limitación numérica máxima proporcionada a lo largo de esta memoria descriptiva incluye cada limitación numérica inferior, como si dichas limitaciones numéricas inferiores estuvieran expresamente escritas en la presente memoria. Cada limitación numérica mínima proporcionada a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada limitación numérica superior, como si dichas limitaciones numéricas superiores estuvieran expresamente escritas en la presente memoria. Cada intervalo numérico proporcionado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada intervalo numérico más limitado que se encuentra dentro de dicho intervalo numérico más amplio, como si todos los citados intervalos numéricos más limitados estuviesen expresamente escritos en la presente memoria.

15 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. En cambio, salvo que se indique lo contrario, se pretende que cada una de dichas magnitudes signifique tanto el valor indicado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

20 La mención de documentos no debe ser considerada como una aceptación de que forman parte del estado de la técnica anterior con respecto a la presente invención.

25 Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones determinadas de la presente invención, resulta obvio para el experto en la técnica que es posible realizar diferentes cambios y modificaciones sin abandonar por ello el ámbito de la invención. Por consiguiente, las reivindicaciones siguientes pretenden cubrir todos esos cambios y modificaciones contemplados dentro del ámbito de esta invención.

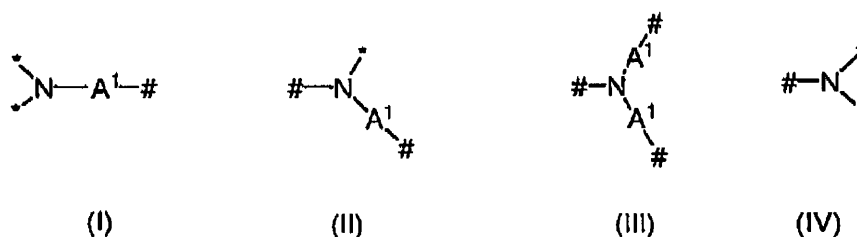
REIVINDICACIONES

1. Un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprende un sistema de polímeros que comprende:

a) uno o más polímeros limpiadores de grasa anfílicos alcoxilados, que comprenden una estructura de núcleo y una pluralidad de grupos alcoxilados, en donde:

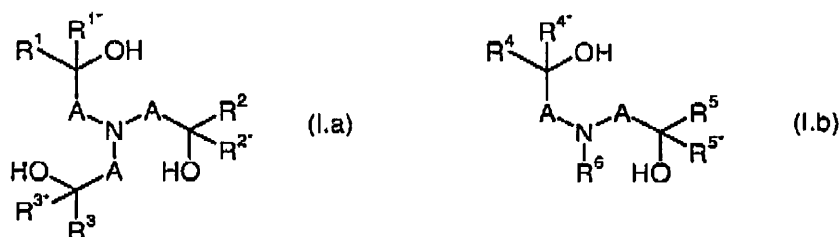
la estructura de núcleo comprende:

i) una estructura de polialquilenimina que comprende, en forma condensada, unidades repetitivas de las fórmulas (I), (II), (III) y (IV):



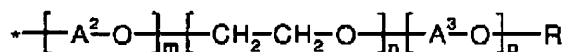
en donde # denota, en cada caso, una mitad de un enlace entre un átomo de nitrógeno y la posición de unión libre de un grupo A¹ de dos unidades repetitivas adyacentes de fórmulas (I), (II), (III) o (IV); * en cada caso denota una mitad de un enlace a uno de los grupos alcoxilato; y A¹ se selecciona, independientemente de alquileo C₂-C₆ lineal o ramificado; en donde la estructura de la polialquilenimina consiste en 1 unidad repetitiva de fórmula (I), x unidades repetitivas de fórmula (II), y unidades repetitivas de fórmula (III), e y+1 unidades repetitivas de fórmula (IV), en donde x e y tienen, en cada caso, un valor en el intervalo de 0 a 150; en donde el peso molecular promedio M_w de la estructura de núcleo de polialquilenimina es un valor en el intervalo de 60 g/mol a 10.000 g/mol; o

ii) una estructura de polialcanolamina de los productos de condensación de al menos un compuesto seleccionado de N-(hidroxialquil)aminas de fórmulas (I.a) y/o (I.b),



en donde A se selecciona independientemente de alquileo C₁-C₆; R¹, R¹*, R², R²*, R³, R³*, R⁴, R⁴*, R⁵ y R⁵* se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo, en donde los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos; y R⁶ se selecciona de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo, en donde los tres últimos radicales mencionados pueden estar opcionalmente sustituidos; y

la pluralidad de grupos alquilenoxi se selecciona independientemente de unidades alquilenoxi de la fórmula (V)



(V)

en donde: * denota, en cada caso, la mitad de un enlace al átomo de nitrógeno de la unidad repetitiva de fórmula (I), (II) o (IV); A² se selecciona, en cada caso, independientemente de 1,2-propileno, 1,2-butileno y 1,2-isobutileno; A³ es 1,2-propileno; R es, en cada caso, seleccionado independientemente de hidrógeno y alquilo C₁-C₄; m tiene un valor promedio en el intervalo de 0 a 2; n tiene un valor promedio en el intervalo de 20 a 50; y p tiene un valor promedio en el intervalo de 10 a 50, y o bien

b) un polímero limpiador para suciedad de arcilla; o

c) un polímero suspensor de la suciedad.

2. Un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 1 en donde el polímero limpiador para suciedad de arcilla se selecciona del grupo que consiste en oligoaminas etoxiladas, oligoamina etoxilada metil cuaternaria, oligoamina bencil cuaternaria etoxilada, oligoaminas metil cuaternarias etoxisulfatadas, oligoamina metil cuaternaria propoxilada-etoxisulfatada, oligoaminas bencil cuaternarias etoxisulfatadas, oligoamina bencil cuaternaria propoxilada-etoxisulfatada, oligoeteramina metil cuaternaria etoxilada, oligoeteramina bencil cuaternaria etoxilada, oligoeteraminas metil cuaternarias etoxisulfatadas, oligoeteraminas bencil cuaternarias etoxisulfatadas, y mezclas de las mismas, preferiblemente en donde el polímero limpiador para suciedad de arcilla se selecciona del grupo que consiste en hexametildiamina dimetil cuaternaria etoxisulfatada; tetraetilen pentaimina etoxilada; hexametildiamina dimetil cuaternizada etoxilada; bis(hexametilen)triamina etoxilada 30 veces por grupo -NH y cuaternizada al 90%; 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamina dimetil cuaternaria tetrasulfato etoxilada; bis(hexametilen)triamina propoxilada-etoxilada; bis(hexametilen)triamina bencil-cuaternizada; bis(hexametilen)triamina trans-sulfatada; hexametildiamina al 50% sulfonatada, propoxilada, etoxilada metil cuaternizada.
3. Un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 1, en donde el polímero suspensor de la suciedad se selecciona del grupo que consiste en:
- polietilimininas alcoxiladas que tienen de 5 a 24 grupos etoxilados por grupo -NH y de cero a 12 grupos propoxilados por grupo -NH; y
 - copolímeros con injertos aleatorios que tienen una cadena principal hidrófila que comprende monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácidos C_{1-6} insaturados, éteres, alcoholes, aldehídos, cetonas o ésteres, unidades de azúcar, unidades alcoxi, anhídrido maleico y polialcoholes saturados, y mezclas de los mismos; y cadenas secundarias hidrófobas seleccionadas del grupo que comprende grupos alquilo C_{4-25} , polipropileno; polibutileno, un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico saturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono: un éster de alquilo C_{1-6} de ácido acrílico o metacrílico. y
 - una mezcla de los mismos,
4. Un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 3 en donde el polímero suspensor de suciedad es un copolímero con injertos aleatorios que tiene una cadena principal hidrófila que comprende polietilenglicol de peso molecular de 4000 a 15.000, y de 50% a 65% en peso de cadenas secundarias hidrófobas formadas mediante la polimerización de al menos un monómero seleccionado de un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico saturado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y/o un éster de alquilo C_{1-6} de ácido acrílico o metacrílico preferiblemente en donde el polímero suspensor de la suciedad hidrófobo es un copolímero con injertos aleatorios que tiene una cadena principal hidrófila que comprende polietilenglicol de peso molecular de 4000 a 15.000, y de 50% a 65% en peso de cadenas secundarias hidrófobas formadas mediante la polimerización de al menos un monómero seleccionado de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o acrilato de butilo.
5. Un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 3 en donde el polímero suspensor de la suciedad es una base de injerto de poli(óxido de alquilen) soluble en agua que tiene cadenas secundarias formadas mediante polimerización de un componente de éster de vinilo, teniendo dicho polímero un promedio de ≤ 1 sitio de injerto por 50 unidades de óxido de alquilen y masas molares medias M_w de 3000 a 100.000 g/mol, preferiblemente en donde el polímero de injerto tiene una polidispersidad M_w/M_n de ≤ 3 .
6. Un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 1, en donde el detergente o composición además comprende un sistema tensioactivo, y preferiblemente en donde el detergente o la composición además comprenden aditivos adyuvantes de la limpieza.
7. Un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 6, en donde el sistema tensioactivo comprende alquilbencenosulfonatos $C_{10}-C_{16}$, preferiblemente en donde el sistema tensioactivo comprende además uno o más tensioactivos auxiliares seleccionados de los grupos que consisten en tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos y mezclas de los mismos.
8. Un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 6, en donde el sistema tensioactivo comprende tensioactivo de tipo alquilsulfonato C_8-C_{18} lineal, preferiblemente en donde el sistema tensioactivo comprende además uno o más tensioactivos auxiliares seleccionados de los grupos que consisten en tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos y mezclas de los mismos.
9. Un utensilio limpiador que comprende un sustrato de material no tejido y el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 1.