

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 505**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C11D 1/62 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2013 PCT/EP2013/059170**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13167467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2013 E 13723040 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2847252**

54 Título: **Polietileniminas cuaternizadas con un alto grado de cuaternización**

30 Prioridad:

11.05.2012 EP 12167675

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

25.07.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DOBRAWA, RAINER;
EBERT, SOPHIA;
SCIALLA, STEFANO;
HUELSKOETTER, FRANK;
DI CAPUA, GLORIA;
DELPLANCKE, PATRICK;
EVERS, MARC;
CUTHBERTSON, MELISSA;
WARD, GLENN;
BROOKER, ANJU;
LIM, PHAN SHEAN y
SHOWELL, MICHAEL STANFORD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 626 505 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

Polietileniminas cuaternizadas con un alto grado de cuaternización

La presente invención se refiere a un polímero de polietilenimina etoxilada que consiste esencialmente en (a) un esqueleto de polietilenimina, (b) una modificación de etoxilación consistente en la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polioxietileno que tiene un promedio de 1 a 40 unidades etoxi por unidad de NH en el esqueleto de polietilenimina, (3) un grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina que está en el intervalo de 50 % a 100 %.

La limpieza de superficies con detergentes líquidos plantea un problema continuo para los consumidores. Los consumidores que utilizan detergentes líquidos como una composición detergente para lavavajillas líquido de tareas ligeras o como una composición de limpieza de superficies duras con frecuencia encuentran imperfecciones superficiales, tales como residuos de suciedad, rayas, películas y / o manchas después del lavado. Además, los consumidores prefieren que las composiciones de limpieza se sequen más rápidamente después del procedimiento de limpieza. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de composiciones de limpieza líquidas que no solo limpien superficies duras, sino que también proporcionen brillo mejorado y secado rápido.

Al mismo tiempo, los consumidores que usan detergentes en lavavajillas automáticos con frecuencia encuentran que los artículos colocados en un lavaplatos para su lavado están manchados con diferentes tipos de manchas que son particularmente difíciles de eliminar, especialmente cuando se trata de manchas de té y de café. El problema es más agudo cuando el detergente no tiene fosfato.

Un objeto de la presente invención es proporcionar polímeros que sean adecuados como aditivos para composiciones de limpieza para superficies duras y que proporcionen brillo mejorado y secado rápido, así como una eliminación de manchas mejorada de superficies duras.

Se conoce el uso de polialquileniminas en composiciones de limpieza. Tradicionalmente, se han utilizado polialquileniminas en detergentes para ropa para proporcionar beneficios de suspensión de la suciedad. También se han utilizado polietileniminas en composiciones de limpieza de superficies duras para proporcionar diferentes beneficios.

En el documento WO2011/051646 se divulga un procedimiento para tratar superficies duras para mejorar la resistencia de la suciedad, particularmente la resistencia a suciedades oleosas, que comprende aplicar a la superficie una composición que comprende una poliamina cuaternizada que se ha propoxilado en bloques y, después, etoxilado en bloques. En el documento WO2010/020765 se divulga el uso de una composición que comprende una polialquilenimina y / o una sal o derivado de la misma para la prevención de la corrosión de elementos inorgánicos no metálicos durante un procedimiento de lavado o de aclarado.

El documento US2007/0275868A1 lee sobre una composición detergente líquida que comprende una polietilenimina alcoxilada con una o dos modificaciones de alcoxilación por átomo de nitrógeno. El grado de cuaternización permanente puede ser de 0 % a 30 % de los átomos de nitrógeno del esqueleto de polietilenimina. El documento WO2006/108856 se lee sobre una polialquilenimina alcoxilada soluble en agua anfifílica que comprende unidades de etilenoxi y propilenoxi, y que tiene un grado de cuaternización de hasta 50 % para su uso como aditivos para detergentes para ropa y composiciones de limpieza.

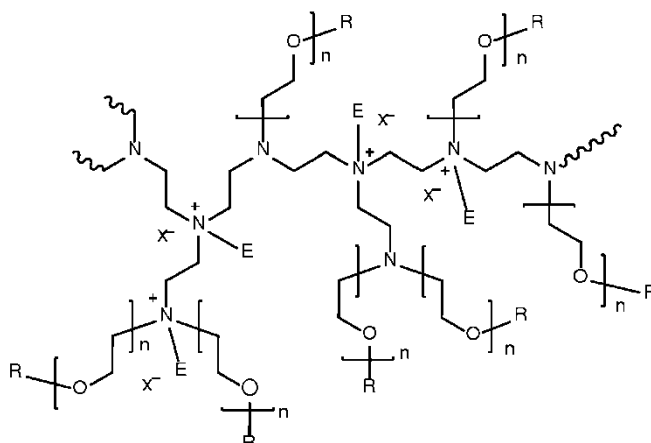
En el documento WO2009/060059 se describe polialquileniminas alcoxiladas hidrosolubles anfifílicas que comprenden unidades etilenoxi y propilenoxi para su uso como aditivos para detergentes para ropa.

En el documento EP0111965 se divulga compuestos catiónicos hidrosolubles compuestos por aminas catiónicas etoxiladas que proporcionan propiedades de eliminación de la suciedad arcillosa y anti-redeposición.

Sorprendentemente se ha descubierto que los polímeros de la presente invención no solo son eficaces en la limpieza de superficies, sino que también proporcionan un beneficio de brillo mejorado cuando se usan para el lavado de vajillas de tareas ligeras o para limpieza de superficies duras, así como una eliminación de manchas mejorada cuando se usan en lavavajillas automáticos.

Polímero de polietilenimina etoxilado

La polietilenimina etoxilada de la presente invención tiene la estructura general de fórmula (I):



en la que n tiene un valor que está en el intervalo de 1 a 40, R se selecciona de hidrógeno, un alquilo C_1-C_4 y mezclas de los mismos, E representa una unidad de alquilo C_1-C_{12} , X^- representa un contraion hidrosoluble adecuado y el grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina está en el intervalo de 50 % a 100 %.

La cuaternización se consigue, preferentemente, mediante reacción con sulfato de dimetilo.

En una realización preferente, el grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina está en el intervalo de 60 % a 95 %.

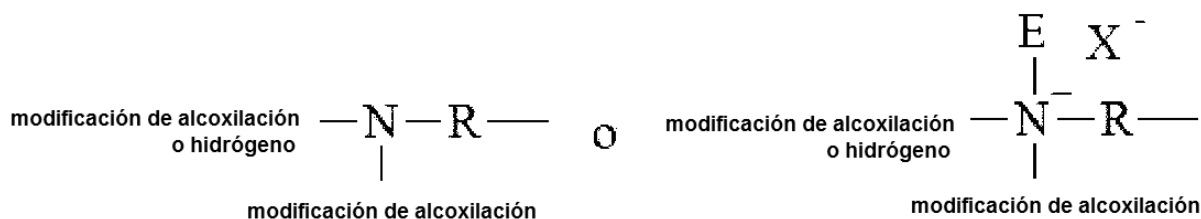
En otra realización preferente, el grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina está en el intervalo de 70 % a 90 %.

El polímero de la presente invención tiene un esqueleto de polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de 400 g / mol a 10000 g / mol. En una realización, el peso molecular promedio en peso es, preferentemente, de aproximadamente 400 g / mol a aproximadamente 6000 g / mol, más preferiblemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 1800 g / mol. Como alternativa, en otra realización, el esqueleto de polietilenimina tiene de aproximadamente 3000 a aproximadamente 10000 g / mol, preferentemente de aproximadamente 4000 a aproximadamente 6000 g / mol, y lo más preferentemente aproximadamente 5000 g / mol.

La modificación del esqueleto de polietilenimina incluye: (1) una o dos modificaciones de etoxilación 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 el esqueleto de polietilenimina. La modificación de etoxilación consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polioxitileno que tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 unidades etoxi por modificación, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 unidades etoxi, y más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 unidades etoxi. La unidad etoxi terminal de la modificación de etoxilación está protegida con hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_4 o mezclas de los mismos. El nivel de sustitución etoxi de la polietilenimina está entre aproximadamente 3 moles y aproximadamente 20 moles de óxido de etileno por mol de NH , preferentemente 5-15, lo más preferentemente 6-10. (2) cuaternización de un átomo de nitrógeno terciario, que lleva 0, 1, o 2 cadenas de polioxitileno. La cuaternización se consigue, preferentemente, introduciendo grupos alquilo C_1-C_{12} , arilo o alquilarilo y se pueden llevar a cabo de manera habitual mediante reacción con los correspondientes alquil-, alquilaril-, haluros y sulfatos de alquilo.

El grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina se encuentra en el intervalo de 50 % a 100 %, preferentemente de 50 % a 95 %, lo más preferentemente de 70 % a 90 % de los átomos de nitrógeno del esqueleto de polietilenimina.

Por ejemplo, pero sin limitarse a las mismas, a continuación se muestran posibles modificaciones de los átomos de nitrógeno terminales en el esqueleto de polietilenimina, en el que R representa un espaciador de etileno y E representa una unidad de alquilo C_1-C_{12} y X^- representa un contraion hidrosoluble adecuado, tal como cloro, bromo o yodo, sulfato (es decir, $-O-SO_3H$ o $-O-SO_3^-$), alquilsulfonato, tal como metilsulfonato, arilsulfonato tal como toilsulfonato y sulfato de alquilo, tal como metosulfato (es decir $-O-SO_2-OMe$)).



Además, por ejemplo, pero sin limitación las mismas, a continuación se muestran posibles modificaciones de los átomos de nitrógeno internos en el esqueleto de polietilenimina, en el que R representa un espaciador de etileno y E representa una unidad de alquilo C₁-C₁₂ y X⁻ representa un contraion hidrosoluble adecuado.



Estas polietileniminas se pueden preparar, por ejemplo, polimerizando etilenimina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfito sódico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético, como se describe en G. Scherr, U. Steuerle y R. Fikentscher. "Imines, Cyclic" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology y U. Steuerle, R. Feuerhake: "Aziridines" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Las polialquileniminas alcoxiladas de la invención se pueden preparar de una manera conocida mediante reacción de polialquileniminas con óxidos de etileno.

Un procedimiento preferente consiste en realizar inicialmente solamente una etoxilación incipiente de la polialquilenimina en una primera etapa. En esta etapa, la polialquilenimina se hace reaccionar solo con una parte de la cantidad total de óxido de etileno utilizada, que corresponde a aproximadamente 1 mol de óxido de etileno por mol de unidad NH. Esta reacción se lleva a cabo generalmente en ausencia de un catalizador en una solución acuosa a una temperatura de reacción de aproximadamente 70 a aproximadamente 200 °C y, preferentemente, de aproximadamente 80 a aproximadamente 160 °C. Esta reacción puede efectuarse a una presión de hasta aproximadamente 1 MPa y, en particular, de hasta aproximadamente 0,8 MPa.

En una segunda etapa, la etoxilación adicional se efectúa después mediante la reacción posterior con la cantidad restante de óxido de etileno. La etoxilación adicional se lleva a cabo normalmente en presencia de un catalizador básico. Ejemplos de catalizadores adecuados son hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, alcóxidos de metales alcalinos, en particular alcóxidos C₁-C₄ de sodio y de potasio, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio y terc-butóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio. Se prefieren los hidróxidos de metales alcalinos y los alcóxidos de metales alcalinos, siendo particularmente preferentes hidróxido de potasio e hidróxido sódico. Las cantidades de uso habitual para la base son de 0,05 a 10 % en peso, en particular de 0,5 a 2 % en peso, en base a la cantidad total de polialquilenimina y óxido de alquilenio.

La etoxilación adicional puede realizarse en sustancia (variante a)) o en un disolvente orgánico (variante b)). En la variante a), inicialmente se deshidrata la solución acuosa de la polialquilenimina etoxilada de forma incipiente obtenida en la primera etapa, después de la adición del catalizador. Esto se puede realizar de una manera sencilla calentando de aproximadamente 80 a aproximadamente 150 °C y retirando por destilación el agua a presión reducida de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,05 MPa. La reacción subsiguiente con el óxido de etileno se efectúa típicamente a una temperatura de reacción de aproximadamente 70 a aproximadamente 200 °C y, preferentemente, de aproximadamente 100 a aproximadamente 180 °C. La reacción posterior con el óxido de alquilenio se efectúa típicamente a una presión de hasta aproximadamente 1 MPa y, en particular, hasta 0,8 MPa. El tiempo de reacción de la reacción posterior con el óxido de etileno es, generalmente, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 horas. Los disolventes orgánicos adecuados para la variante b) son, en particular, disolventes orgánicos apróticos no polares y polares. Entre los ejemplos de disolventes apróticos no polares particularmente adecuados se incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como hexano, ciclohexano, tolueno y xileno. Ejemplos de disolventes apróticos polares particularmente adecuados son éteres, en particular éteres cíclicos tales como tetrahydrofurano y dioxano, N,N-dialquilamidas, tales como dimetilformamida y dimetilacetamida, y N-alquilactamas, tales como N-metilpirrolidona. Por supuesto, también es viable usar mezclas de estos disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos preferentes son xileno y tolueno.

- En la variante b), inicialmente se deshidrata la solución obtenida en la primera etapa, después de la adición de catalizador y disolvente, que se realiza ventajosamente separando el agua a una temperatura de aproximadamente 120 a aproximadamente 180 °C, preferentemente soportada por una corriente suave de nitrógeno. La reacción posterior con el óxido de alquileo puede efectuarse como en la variante a). En la variante a), la polialquilenimina alcoxilada se obtiene directamente en sustancia y puede convertirse, si se desea, en una solución acuosa. En la variante b), el disolvente orgánico se retira típicamente y se sustituye por agua. Naturalmente, los productos también pueden aislarse en sustancia.
- La cuaternización de polietileniminas etoxiladas se consigue, preferentemente, introduciendo grupos alquilo C₁-C₁₂, arilo o alquilarilo y se pueden llevar a cabo de manera habitual mediante reacción con los correspondientes alquil-, alquilaril-, haluros y sulfatos de dialquilo, como se describe, por ejemplo, en el documento WO2009060059.
- La cuaternización de polietileniminas etoxiladas se consigue, preferentemente, haciendo reaccionar las aminas con al menos un compuesto alquilante, que se selecciona entre los compuestos de la fórmula EX, en la que E es alquilo C₁-C₁₂, arilo o alquilo y X es un grupo saliente que se puede sustituir por nitrógeno (y óxido de alquileo C₂-C₆, especialmente óxido de etileno u óxido de propileno).
- Los grupos salientes adecuados X son halógeno, especialmente cloro, bromo o yodo, sulfato (es decir, -O SO₃H o -O SO₃-), alquilsulfonato, tal como metilsulfonato, arilsulfonato, tal como toilsulfonato, y sulfato de alquilo, tal como metosulfato (es decir, -O SO₂ OMe). Los agentes alquilantes preferentes EX son haluros de alquilo C₁-C₁₂, bis(alquil C₁-C₁₂)sulfatos y haluros de bencilo. Ejemplos de tales agentes alquilantes son cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, cloruro de bencilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo.
- La cantidad de agente alquilante determina la cantidad de cuaternización de los grupos amino en el polímero, es decir, la cantidad de restos cuaternizados.
- La cantidad de los restos cuaternizados se puede calcular a partir de la diferencia del número de amina en la amina no cuaternizada y la amina cuaternizada.
- El número de amina puede determinarse de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma DIN 16945.
- La reacción puede llevarse a cabo sin ningún disolvente. Sin embargo, puede usarse un disolvente o diluyente como agua, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona. La temperatura de reacción está, habitualmente, en el intervalo de 10 °C a 150 °C y es, preferentemente, de 50 °C a 110 °C.
- Para el fin de la presente invención, "que consiste esencialmente en" debe entenderse en el sentido de que el copolímero de acuerdo con la invención puede contener una cierta cantidad de impurezas.
- Composiciones que comprenden el polímero de polietilenimina etoxilada de acuerdo con la invención**
- El polímero de polietilenimina etoxilada de acuerdo con la invención puede estar comprendido en una cantidad de 0,001 a 10 % en peso, más preferentemente de 0,01 % en peso a 1,5 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,05 % a 1,0 % en peso en una composición detergente de limpieza de superficies duras, una composición detergente para lavado manual de vajillas o una composición detergente para lavado automático de vajillas.
- La composición que comprende el polímero de polietilenimina etoxilada de acuerdo con la invención puede estar en una forma seleccionada del grupo que consiste en un líquido, un gel y un sólido.
- El polímero de polietilenimina etoxilada de acuerdo con la invención también puede estar comprendido en aplicaciones técnicas químicas, lavado de coches, cosméticos, fabricación de papel y cartón, cuero e industria textil.
- En una realización preferente, la composición de limpieza de superficies duras que comprende el polímero de polialquilenimina etoxilada de acuerdo con la invención se utiliza para proporcionar secado rápido y / o para proporcionar brillo en superficies duras domésticas. En una realización preferente alternativa, la composición detergente para lavado manual de vajillas que comprende el polímero de acuerdo con la invención se utiliza para proporcionar un secado rápido y / o para proporcionar brillo en platos, loza, cristalería, cubertería, en una operación de limpieza a mano. En otra realización preferente, la composición para lavado automático de vajillas que comprende el polímero de acuerdo con la invención se utiliza para proporcionar un secado rápido y / o para dar brillo a platos, loza, cristalería, cubertería, en una operación de lavado automático de vajillas y / o para la eliminación de manchas blanqueables, preferentemente manchas de té y café, de batería de cocina / vajilla en el lavado automático de vajillas.
- En una realización preferente, la composición es una composición de limpieza de superficies duras, la composición comprende de aproximadamente 70 % a aproximadamente 99 %, preferentemente de aproximadamente 75 % a aproximadamente 95 %, y, más preferentemente, de aproximadamente 80 % a aproximadamente 95 % en peso de la composición total, de agua. Como alternativa, en otra realización preferente, la composición es una composición detergente para lavado manual de vajillas, la composición comprende de aproximadamente 30 % a aproximadamente 95 %, preferentemente de aproximadamente 40 % a aproximadamente 80 %, y, más

preferentemente, de aproximadamente 50 % a aproximadamente 75 % en peso de la composición total, de agua.

En otra invención preferente, la composición es una composición detergente para lavado automático de vajillas. La composición comprende una polialquilenimina alcoxilada y un sistema de blanqueo. La composición de la invención también comprende un sistema de blanqueo que comprende cloro y un catalizador de blanqueo.

- 5 En la realización preferente en la que la composición es una composición de limpieza de superficies duras, la composición tiene un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 14, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 9,5, e incluso más preferentemente de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 8, como se mide a 25 °C. En la realización preferente en la que la composición es una composición detergente para lavado manual de vajillas, la composición tiene un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 14, preferentemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 13, lo más preferentemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 11.

1) Composiciones de limpieza líquidas

- 15 La composición de limpieza de superficies duras, la composición detergente para lavado manual de vajillas y la composición para lavado automático de vajillas, que comprenden todas ellas el polímero de polialquilenimina etoxilada de acuerdo con la invención y que se utilizan para proporcionar secado rápido y / o brillo en superficies duras domésticas, pueden contener los siguientes ingredientes:

Tensioactivo

Los tensioactivos pueden estar presentes en cantidades de 0 a 15 % en peso, preferentemente de 0,1 % a 10 % y, lo más preferentemente, de 0,25 % a 8 % en peso de la composición total.

- 20 Los tensioactivos pueden desearse en el presente documento porque contribuyen al rendimiento de limpieza de las composiciones de limpieza líquidas de la presente invención. Los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico o una mezcla de los mismos; un tensioactivo aniónico o una mezcla de los mismos; un tensioactivo anfótero o una mezcla de los mismos; un tensioactivo zwitteriónico o una mezcla de los mismos; un tensioactivo catiónico o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos.
- 25 En la realización preferente, en la que la composición es una composición de limpieza de superficies duras, la composición comprende de 1 % a 60 %, preferentemente de 5 % a 30 %, y, más preferentemente, de 10 % a 25 % en peso de la composición total, de un tensioactivo.

- 30 En la realización preferente, en la que la composición es una composición detergente para lavado manual de vajillas, la composición puede comprender de 5 % a 80 %, preferentemente de 10 % a 60 %, y, más preferentemente, de 12 % a 45 % en peso de la composición total, de un tensioactivo. En las realizaciones preferentes, el tensioactivo en el presente documento tiene una ramificación promedio de la cadena o cadenas alquílicas de más del 10 %, preferentemente más del 20 %, más preferentemente más del 30 %, e incluso más preferentemente más del 40 % en peso del tensioactivo total.

Tensioactivo no iónico

- 35 En una realización preferida, la composición de limpieza líquida comprende un tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos adecuados pueden ser tensioactivos no iónicos de alcohol alcoxilado, que se pueden preparar fácilmente mediante procedimientos de condensación que son bien conocidos en la técnica.

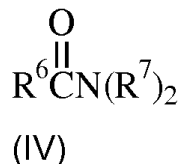
- 40 Por consiguiente, los alcoholes alcoxilados preferentes para su uso en el presente documento son tensioactivos no iónicos de acuerdo con la fórmula $R^1O(E)_e(P)_pH$, donde R^1 es una cadena hidrocarbonada de aproximadamente 2 a aproximadamente 24 átomos de carbono, E es óxido de etileno, P es óxido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

- 45 Preferentemente, el tensioactivo no iónico está comprendido en una cantidad típica de aproximadamente 2 % a aproximadamente 40 %, preferentemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 30 % en peso de la composición de limpieza líquida y, preferentemente, de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 % en peso de la composición total.

- 50 También son adecuados los poliglicósidos de alquilo que tienen la fórmula $R^3O(C_nH_{2n}O)_t(\text{glicosilo})_z$ (fórmula (III)), en la que R^3 de fórmula (III) se selecciona del grupo que consiste en un alquilo o una mezcla de los mismos; un alquilfenilo o una mezcla de los mismos; un hidroxialquilo o una mezcla de los mismos; un hidroxialquilfenilo o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos, en los que el grupo alquilo contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 18, preferentemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 14 átomos de carbono; n de fórmula (III) es aproximadamente 2 o aproximadamente 3, preferentemente aproximadamente 2; t de fórmula (III) es

de aproximadamente 0 a aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 0; y z de fórmula (III) es de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 3, lo más preferentemente de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 2,7. El glicosilo deriva, preferentemente, de glucosa. También son adecuados éter de alquil glicerol y éster de sorbitano.

5 También es adecuado un tensioactivo de amida de ácido graso que tiene la fórmula (IV):



10 en la que R⁶ de fórmula (IV) es un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 21, preferentemente de aproximadamente 9 a aproximadamente 17 átomos de carbono, y cada R⁷ de fórmula (IV) se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno; un alquilo C₁-C₄ o una mezcla de los mismos; un hidroxialquilo C₁-C₄ o una mezcla de los mismos; y un -(C₂H₄O)_yH o una mezcla de los mismos, en la que y de fórmula (IV) varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 3. La amida preferente puede ser una amida C₈-C₂₀ de amoníaco, una monoetanolamida, una dietanolamida y una isopropanolamida.

15 En una realización preferente, la relación en peso entre el tensioactivo total y el tensioactivo no iónico es de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 7,5, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

Tensioactivo aniónico

20 Los tensioactivos aniónicos adecuados para su uso en la composición de limpieza líquida pueden ser un sulfato, un sulfosuccinato, un sulfoacetato y / o un sulfonato; preferentemente, un sulfato de alquilo y / o un etoxisulfato de alquilo; más preferentemente, una combinación de un sulfato de alquilo y / o un etoxisulfato de alquilo con un grado de etoxilación combinado menor de aproximadamente 5, preferentemente menor de aproximadamente 3, más preferentemente menor de aproximadamente 2.

25 El tensioactivo sulfato o sulfonato está, típicamente, presente a un nivel de al menos aproximadamente 5 %, preferentemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 40 % y, más preferentemente, de aproximadamente 15 % a aproximadamente 30 %, e incluso más preferentemente a aproximadamente 15 % a aproximadamente 25 % en peso de la composición de limpieza líquida.

30 Los tensioactivos de sulfato o sulfonato adecuados para su uso en la composición de limpieza líquida incluyen sales o ácidos hidrosolubles de alquilo o hidroxialquilo C₈-C₁₄, sulfato o sulfonatos. Los contraiones adecuados incluyen hidrógeno, catión de metal alcalino o amonio o amonio sustituido, pero, preferentemente, sodio. Cuando la cadena de hidrocarbilo está ramificada, comprende, preferentemente, una unidad de ramificación de alquilo C₁₋₄. El porcentaje promedio de ramificación del tensioactivo sulfato o sulfonato es, preferentemente, mayor de aproximadamente 30 %, más preferentemente de aproximadamente 35 % a aproximadamente 80 % y, lo más preferentemente, de aproximadamente 40 % a aproximadamente 60 % de la cadena total de hidrocarbilo.

35 Los tensioactivos de sulfato o sulfonato se pueden seleccionar de un bencenosulfonato de alquilo C₁₁-C₁₈ (LAS), un sulfato de alquilo C₈-C₂₀ primario y aleatorio de cadena ramificada (AS); un sulfato de alquilo C₁₀-C₁₈ secundario (2,3); un alcoxisulfato de alquilo C₁₀-C₁₈ (AE_xS) en el que, preferentemente, x es de 1-30; un alcocicarboxilato de alquilo C₁₀-C₁₈ que comprende, preferentemente, aproximadamente 1-5 unidades etoxi; un sulfato de alquilo ramificado de cadena media como se trata en los documentos US 6.020.303 y US 6.060.443; un alcoxisulfato de alquilo ramificado de cadena media como se trata en los documentos US 6.008.181 y US 6.020.303; un bencenosulfonato de alquilo modificado (MLAS) como se trata en los documentos WO 99/05243, WO 99/05242, WO 99/05244, WO 99/05082, WO 99/05084, WO 99/05241, WO 99/07656, WO 00/23549 y WO 00/23548; un éster metílico sulfonato (MES); y un sulfonato alfa-olefina (AOS).

40 El sulfonato de parafina puede ser monosulfonato o disulfonato y, habitualmente, son mezclas de los mismos, obtenidos sulfonando una parafina de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los sulfonatos preferentes son los de cadenas de átomos de carbono C₁₂₋₁₈ y, más preferentemente, son cadenas de C₁₄₋₁₇.

50 También son adecuados el tensioactivo de alquilglicerilsulfonato y / o tensioactivo de alquilglicerilsulfato. Una mezcla de tensioactivos de alquilglicerilsulfonato y / o sulfato oligomérico seleccionado de entre un dímero o una mezcla de los mismos; un trímero o una mezcla de los mismos; un tetrámero o una mezcla de los mismos; un pentámero o una mezcla de los mismos; un hexámero o una mezcla de los mismos; un heptámero o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos; en el que la mezcla de tensioactivo de alquilglicerilsulfonato y / o sulfato comprende de aproximadamente 0 % a aproximadamente 60 % en peso de los monómeros.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son sulfosuccinato y / o sulfoacetato de alquilo, preferentemente de dialquilo. El sulfosuccinato de dialquilo puede ser un sulfosuccinato de dialquilo de C₆₋₁₅ lineal o ramificado. El resto alquilo puede ser simétrico (es decir, los mismos restos alquilo) o asimétrico (es decir, restos alquilo diferentes). Preferentemente, el resto alquilo es simétrico.

- 5 Los alquilétersulfatos aniónicos ramificados más frecuentes se obtienen mediante sulfatación de una mezcla de los alcoholes ramificados y los etoxilatos de alcoholes ramificados. También son adecuados los alcoholes grasos sulfatados procedentes de la reacción de Fischer y Tropsh que comprenden hasta aproximadamente 50 % de ramificación (aproximadamente 40 % de metilo (mono o bi) aproximadamente 10 % de ciclohexilo) tales como los producidos a partir de los alcoholes safol de Sasol; alcoholes grasos sulfatados procedentes de la reacción oxo en los que al menos aproximadamente el 50 % en peso del alcohol es isómero C₂ (metilo a pentilo), tales como los producidos a partir de los alcoholes Isalchem® o alcoholes Lial® de Sasol; los alcoholes grasos sulfatados procedentes de la reacción oxo modificada, en la que al menos aproximadamente el 15 % en peso del alcohol es el isómero C₂ (metilo a pentilo), tales como los producidos a partir de los alcoholes Neodol® de Shell.

Tensioactivo zwitteriónico y tensioactivo anfótero

- 15 Los tensioactivos zwitteriónicos y anfóteros para su uso en la composición de limpieza líquida pueden estar comprendidos en un nivel de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 20 %, preferentemente de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 15 %, más preferentemente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 10 % en peso de la composición detergente de lavado manual de vajillas.

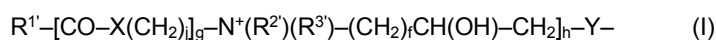
- 20 El tensioactivo zwitteriónico adecuado en la realización preferida en la que contiene grupos básicos y ácidos que forman una sal interna, que da tanto grupos hidrófilos tanto catiónicos como aniónicos en la misma molécula a un intervalo relativamente amplio de pH. El grupo catiónico típico es un grupo de amonio cuaternario, aunque pueden usarse otros grupos cargados positivamente como grupos fosfonio, imidazolio y sulfonio. Los grupos hidrófilos aniónicos típicos son carboxilato y sulfonato, aunque pueden usarse otros grupos como sulfato, fosfonato.

- 25 Las composiciones de limpieza líquida pueden comprender, preferentemente además, un óxido de amina y / o una betaína. Los óxidos de amina más preferentes son óxido de cocodimetilamina u óxido de cocoamidopropildimetilamina. El óxido de amina puede tener un resto alquilo lineal o medio ramificado. Los óxidos de amina lineales típicos incluyen óxido de amina hidrosoluble que contiene un resto R⁴ alquilo C₈₋₁₈ y 2 restos R⁵ y R⁸ seleccionados del grupo que consiste en un grupo alquilo C₁₋₃ y mezclas de los mismos; y un grupo hidroxialquilo C₁₋₃ y una mezcla de los mismos. Preferentemente, el óxido de amina se caracteriza por la fórmula R⁴ - N(R⁵)(R⁸) → O, en la que R⁴ es un alquilo C₈₋₁₈ y R⁵ y R⁸ se seleccionan del grupo que consiste en un metilo; un etilo; un propilo; un isopropilo; un 2 - hidroxietilo; un 2-hidroxipropilo; y un 3-hidroxipropilo. El tensioactivo de óxido de amina lineal, en particular, puede incluir un óxido de dimetilamina alquilo C_{10-C18} y un óxido de alcoxi C_{8-C12} etilhidroxietilamina. Los óxidos de amina preferentes incluyen óxidos de dimetilamina de alquilo C₁₀, lineal, C_{10-C12} lineal y C_{12-C14} lineal.

- 35 Tal como se usa en el presente documento, "medio ramificado" significa que el óxido de amina tiene un resto alquilo que tiene n₁ átomos de carbono con una ramificación de alquilo en el resto alquilo que tiene n₂ átomos de carbono. La ramificación de alquilo se encuentra sobre el carbono α del nitrógeno en el resto alquilo. Este tipo de ramificación para el óxido de amina también se conoce en la técnica como un óxido de amina interno. La suma total de n₁ y n₂ es de aproximadamente 10 a aproximadamente 24 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 20 y, más preferentemente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 16. El número de átomos de carbono para el resto alquilo (n₁) debe ser aproximadamente el mismo número de átomos de carbono que la rama de alquilo (n₂) de forma que el resto alquilo y la rama alquilo son simétricos. Tal como se utiliza en el presente documento, "simétrico" significa que | n₁ - n₂ | es inferior o igual a aproximadamente 5, preferentemente aproximadamente 4, lo más preferentemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 4 átomos de carbono en al menos aproximadamente el 50 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente el 75 % en peso a aproximadamente el 100 % en peso del óxido de amina medio ramificado para su uso en el presente documento.

- 50 El óxido de amina comprende además dos restos, seleccionados independientemente entre un grupo alquilo C₁₋₃; un grupo hidroxialquilo C₁₋₃; o un grupo de óxido de polietileno que contiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 grupos de óxido de etileno. Preferentemente, los dos restos se seleccionan de entre un alquilo C₁₋₃, más preferentemente ambos se seleccionan como un grupo alquilo C₁.

Otros tensioactivos adecuados incluyen una betaína, tal como una alquilbetaína, una alquilamidobetaína, una amidazolinilbetina, una sulfobetaína (sultaínas INCI), así como una fosfobetaína y, preferentemente, satisface la fórmula I:



- 55 en la que

R^{1'} es un residuo alquilo C₆₋₂₂ saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C₈₋₁₈, en particular un residuo alquilo C₁₀₋₁₆ saturado, por ejemplo un residuo alquilo C₁₂₋₁₄ saturado;

X es NH, NR^{4'} con un residuo alquilo C₁₋₄ R^{4'}, O o S,

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

g es aproximadamente 0 o aproximadamente 1, preferentemente aproximadamente 1,

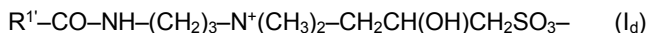
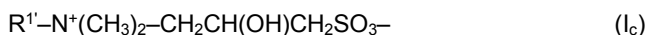
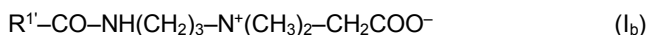
R^{2'}, R^{3'} son, independientemente, un residuo alquilo C₁₋₄, potencialmente hidroxisustituido mediante tal como un hidroxietilo, preferentemente por un metilo.

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

h es aproximadamente 0 o 1, y

Y se selecciona de COO, SO₃, OPO(OR^{5'})O o P(O)(OR^{5'})O, en la que R^{5'} es un átomo de hidrógeno H o un residuo alquilo C₁₋₄.

Las betaínas preferentes son la alquilbetaína de la fórmula (I_a), la alquilamidobetaína de la fórmula (I_b), la sulfobetaína de la fórmula (I_c) y la amidosulfobetaína de la fórmula (I_d);



en la que R¹ tiene el mismo significado que en la fórmula I. Las betaínas particularmente preferentes son la carbobetaína, en la que Y⁻ es [COO⁻], en particular la carbobetaína de fórmula (I_a) y (I_b), son más preferentes la alquilamidobetaína de la fórmula (I_b).

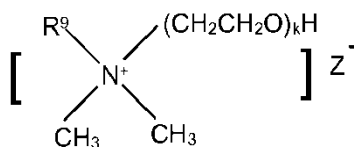
Ejemplos de betaínas y sulfobetaínas adecuadas son los siguientes (designadas de acuerdo con INCI): almondamidopropilo de betaína, apricotamidopropilbetaína, avocadamidopropilo de betaína, babassuamidopropilo de betaína, behenamidopropilbetaína, behenilo de betaína, betaína, canolamidopropilbetaína, capril/capramidopropilbetaína, carnitina, cetilo de betaína, co-camidoetilo de betaína, cocamidopropilbetaína, cocamidopropil-hidroxisultaína, cocobetaína, cocohidroxisultaína, coco/oleamidopropilbetaína, cocosultaína, decilo de betaína, glicinato de dihidroxietiloleilo, glicinato de dihidroxietilo de soja, glicinato de dihidroxietilestearilo, glicinato de dihidroxietilo de sebo, dimeticona propilo de PG-betaína, drucamidopropil-hidroxisultaína, sebo hidrogenado de betaína, isostearamidopropilbetaína, lauramidopropilbetaína, laurilo de betaína, lauril-hidroxisultaína, lauril-sultaína, leche de amidopropilbetaína, leche de amidopropilo de betaína, miristamidopropilbetaína, miristilo de betaína, oleamidopropilbetaína, oleamidopropil-hidroxisultaína, oleilo de betaína, olivamidopropilo de betaína, palmamidopropilbetaína, palmitamidopropilbetaína, palmitoil-carnitina, amidopropilbetaína de palmiste, politetrafluoroetileno acetoxipropilo de betaína, ricinoleamidopropilbetaína, sesamidopropilbetaína, amidopropilbetaína de soja, estearamidopropilbetaína, estearilo de betaína, seboamidopropilbetaína, seboamidopropil-hidroxisultaína, sebo de betaína, sebo de dihidroxietilo de betaína, undecilenamidopropilbetaína y amidopropilbetaína de germen de trigo. La betaína preferente es, por ejemplo, cocoamidopropilbetaína.

Un tensioactivo zwitteriónico particularmente preferente para su uso en la realización preferente en la que la composición es una composición de limpieza de superficies duras es el tensioactivo de sulfobetaína, porque proporciona beneficios de limpieza de espuma de jabón óptimos.

Entre los ejemplos de tensioactivos de sulfobetaína particularmente adecuados se incluyen bis(hidroxietil)sulfobetaína de sebo y cocoamidopropil-hidroxí-sulfobetaína.

Tensioactivo catiónico

En una realización preferente, la composición de limpieza líquida puede comprender un tensioactivo catiónico presente en una cantidad eficaz, más preferentemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 %, en peso de la composición de limpieza líquida. El tensioactivo catiónico adecuado es un tensioactivo de amonio cuaternario. El tensioactivo de amonio cuaternario adecuado se selecciona del grupo que consiste en un tensioactivo mono C₆-C₁₆, preferentemente N-alquilo C₆-C₁₀ o de alquenilamonio o una mezcla de los mismos, en el que las posiciones N restantes están sustituidas por un grupo metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. Otro tensioactivo catiónico preferente es un éster de alquilo o alquenilo C₆-C₁₈ de un alcohol de amonio cuaternario, tal como éster de cloro cuaternario. Más preferentemente, el tensioactivo catiónico tiene la fórmula (V):



(V)

en la que R^9 de fórmula (V) es un hidrocarbilo $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ o una mezcla de los mismos, preferentemente, un alquilo $\text{C}_8\text{--C}_{14}$, más preferentemente, un alquilo de C_8 , C_{10} o C_{12} ; y Z de fórmula (V) es un anión, preferentemente, un cloruro o un bromuro.

5 Ingredientes opcionales

La composición de limpieza líquida de acuerdo con la presente invención puede comprender diversos ingredientes opcionales dependiendo del beneficio técnico deseado y de las superficies tratadas.

Los ingredientes opcionales adecuados para su uso en el presente documento incluyen un material alcalino o una mezcla de los mismos; un ácido inorgánico u orgánico y una sal del mismo o una mezcla de los mismos; un agente tampón o una mezcla de los mismos; un polímero modificador de superficie o una mezcla de los mismos; un polímero de limpieza o una mezcla de los mismos; un blanqueante peroxigenado o una mezcla de los mismos; un secuestrante de radicales o una mezcla de los mismos; un agente quelante o una mezcla de los mismos; un perfume o una mezcla de los mismos; un colorante o una mezcla de los mismos; un hidrótopo o una mezcla de los mismos; un estabilizador de espuma polimérico o una mezcla de los mismos; una diamina o una mezcla de las mismas; y mezclas de los mismos.

Disolvente

Los disolventes se utilizan generalmente para asegurar la calidad del producto preferente para la disolución, el espesor y la estética, y para asegurar un mejor procesamiento. La composición de limpieza líquida de la presente invención puede comprender además un disolvente o una mezcla de los mismos, como ingrediente opcional. Normalmente, en la realización preferente, en la que la composición es una composición de limpieza de superficies duras, la composición puede comprender de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, preferentemente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5 %, y, más preferentemente, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 3 % en peso de la composición total de un disolvente o una mezcla de los mismos. En la realización preferente, en la que la composición es una composición detergente de lavado manual de vajillas, la composición contiene de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 20 %, preferentemente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 20 %, y, más preferentemente, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 % en peso de un disolvente.

Los disolventes adecuados en el presente documento incluyen alcoholes $\text{C}_1\text{--C}_5$ de acuerdo con la fórmula $\text{R}^{10}\text{--OH}$, en la que R^{10} es un grupo alquilo saturado de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4. Los alcoholes adecuados son etanol, propanol, isopropanol o mezclas de los mismos. Otros alcoholes adecuados son alcoholes C_{1-8} alcoxilados de acuerdo con la fórmula $\text{R}^{11}(\text{A})_q\text{--OH}$, en la que R^{11} es un grupo alquilo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, y en la que A es un grupo alcoxi, preferentemente propoxi y / o etoxi, y q es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2. Son alcoholes adecuados butoxi propoxi propanol (n-BPP), butoxi propanol (n-BP), butoxietanol, o mezclas de los mismos. Los alcoholes aromáticos alcoxilados adecuados para su uso en el presente documento son aquellos de acuerdo con la fórmula $\text{R}^{12}(\text{B})_r\text{--OH}$ en la que R^{12} es un grupo arilo sustituido con alquilo o no sustituido con alquilo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 y, más preferentemente, de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, en la que B es un grupo alcoxi, preferentemente un grupo butoxi, propoxi y / o etoxi, y r es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2. Un alcohol aromático adecuado para su uso en el presente documento es alcohol bencílico. Un alcohol aromático alcoxilado adecuado es benciletanol y / o bencilpropanol. Otro disolvente adecuado incluye diglicoléter de butilo, alcohol bencílico, éter y diéter de propoxipropoxipropanol (documento EP 0 859 044), glicol, glicol alcoxilado, éter glicólico $\text{C}_6\text{--C}_{16}$, alcohol aromático alcoxilado, alcohol aromático, alcohol ramificado alifático, alcohol ramificado alifático alcoxilado, alcohol $\text{C}_1\text{--C}_5$ lineal alcoxilado, alcohol $\text{C}_1\text{--C}_5$ lineal, amina, hidrocarburo de alquilo y cicloalquilo $\text{C}_8\text{--C}_{14}$ halohidrocarburo, y mezclas de los mismos.

Perfume

La composición de limpieza líquida de la presente invención puede comprender un ingrediente de perfume o mezclas de los mismos en una cantidad de hasta aproximadamente 5,0 % en peso de la composición total, preferentemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 1,5 %. Los compuestos y composiciones de perfume adecuados para su uso en el presente documento son, por ejemplo, los descritos en el documento EP-A-0 957 156 bajo el párrafo titulado "Perfume", en la página 13.

Colorante

La composición de limpieza líquida de acuerdo con la presente invención puede estar coloreada. Por consiguiente, puede comprender un colorante o una mezcla de los mismos. Los colorantes adecuados para su uso en el presente documento son colorantes estables al ácido. Por "estable al ácido" se entiende en el presente documento un compuesto que es químicamente y físicamente estable en el entorno ácido de la composición en el presente documento.

Agente de ajuste del pH

Material alcalino

Preferentemente, puede estar presente un material alcalino para ajustar el pH y / o mantener el pH de la composición de acuerdo con la presente invención. La cantidad de material alcalino es de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 20 %, preferentemente de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 10 % y, más preferentemente, de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 3 % en peso de la composición.

Ejemplos del material alcalino son hidróxido sódico, hidróxido potásico y / o hidróxido de litio, y / o el óxido de metal alcalino, tal como óxido de sodio y / o potasio, o mezclas de los mismos. Preferentemente, la fuente de alcalinidad es hidróxido sódico o hidróxido potásico, preferentemente hidróxido sódico.

Ácido

La composición de limpieza líquida de la presente invención puede comprender un ácido. Cualquier ácido conocido por los expertos en la técnica se puede usar en el presente documento. Típicamente, la composición del presente documento puede comprender hasta aproximadamente un 20 %, preferentemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, más preferentemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 %, incluso más preferentemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 3 %, en peso de la composición total de un ácido.

Los ácidos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en un ácido monocarboxílico y policarboxílico o una mezcla de los mismos; un ácido percarboxílico o una mezcla del mismo; un ácido carboxílico sustituido o una mezcla del mismo; y mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos útiles en el presente documento incluyen C₁₋₆ lineal o al menos aproximadamente 3 ácidos cíclicos que contienen 3 carbonos. La cadena lineal o cíclica que contiene carbono del ácido carboxílico puede estar sustituida con un grupo sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, éster, éter, grupos alifáticos que tienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

Los ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido láctico, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido tartárico, ácido fórmico, ácido maleico, ácido málico, ácido malónico, ácido propiónico, ácido acético, ácido deshidroacético, ácido benzoico, ácido hidroxibenzoico y mezclas de los mismos.

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

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

Los ácidos preferentes para su uso en el presente documento se seleccionan del grupo que consiste en ácido láctico, ácido cítrico y ácido ascórbico y mezclas de los mismos. Los ácidos más preferentes para su uso en el presente documento se seleccionan del grupo que consiste en ácido láctico y ácido cítrico, y mezclas de los mismos. Un ácido aún más preferente para su uso en el presente documento es ácido láctico.

Sal

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

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

Diamina

En otra realización preferente, la composición de limpieza líquida de la presente invención comprende una diamina o una mezcla de las mismas como tampón de pH. La composición contendrá, preferentemente, de aproximadamente 0 % a aproximadamente 15 %, preferentemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 15 %, en peso de la composición.

preferentemente de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 10 %, más preferentemente de aproximadamente 0,25 % a aproximadamente 6 %, más preferentemente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 1,5 % en peso de la composición total de al menos una diamina.

Las diaminas orgánicas preferentes son aquellas en las que pK_1 y pK_2 están en el intervalo de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 11,5, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 8,4 a aproximadamente 11, incluso más preferentemente de aproximadamente 8,6 a aproximadamente 10,75. Los materiales preferentes incluyen 1,3-bis(metilamina)ciclohexano (pK_a = de aproximadamente 10 a aproximadamente 10,5), 1,3-propanodiamina (pK_1 = 10,5; pK_2 = 8,8), 1,6-hexanodiamina (pK_1 = 11; pK_2 = 10), 1,3-pentano diamina (DYTEK EP®) (pK_1 = 10,5; pK_2 = 8,9), 2-metil-1,5-pentano diamina (DYTEK A ®) (pK_1 = 11,2; pK_2 = 10,0). Otros materiales preferentes incluyen diaminas primarias / primarias con espaciadores de alquileo que van desde C_4 a C_8 . En general, se cree que las diaminas primarias son preferentes sobre las diaminas secundarias y terciarias. El pK_a se utiliza en el presente documento de la misma manera que conocen habitualmente los expertos en la técnica de la química: en una solución totalmente acuosa a 25 °C y para una fuerza iónica entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5 M. Los valores de referencia pueden obtenerse en la literatura, tal como en "Critical Stability Constants: Volumen 2, Amines" de Smith y Martel, Plenum Press, NY and London, 1975.

Quelante

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

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

Los quelantes preferentes para su uso en el presente documento son los quelantes basados en aminoácidos y, preferentemente, el ácido glutámico-N,N-diacético (GLDA) y derivados, y / o quelantes basados en fosfonato, y preferentemente, ácido dietilentriamina pentametilfosfónico. Se prefiere especialmente GLDA (sales y derivados de los mismos) de acuerdo con la invención, siendo especialmente preferente la sal tetrasódica del mismo.

También se prefieren amino carboxilatos que incluyen etilendiaminotetraacetato, N-hidroxietilendiaminotriacetato, nitrilo-triacetato, etilendiamina tetrapropionato, trietilentetraaminahexacetato, dietilentriaminopentaacetato, etanoldiglicina; y sales de metales alcalinos, de amonio y de amonio sustituido de los mismos; y mezclas de los mismos; así como MGDA (ácido metilglicina-diacético), y sales y derivados de los mismos;

Otros quelantes incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcialmente o completamente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monómeros y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales. Las sales preferentes de los compuestos mencionados anteriormente son las sales de amonio y / o de metal alcalino, es decir las sales de litio, sodio y potasio, y las sales particularmente preferidas son las sales de sodio.

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

Otros quelantes de policarboxilatos adecuados para su uso en el presente documento incluyen ácido acético, ácido succínico, ácido fórmico; todos, preferentemente, en forma de una sal hidrosoluble. Otros policarboxilatos adecuados son oxodisuccinatos, carboximetiloxisuccinato y mezclas de tartrato monosuccínico y ácido tartárico disuccínico, tal como se describe en el documento US 4.663.071.

Los aminofosfonatos son también adecuados para su uso como quelantes e incluyen etilendiaminotetraquis (metilfosfonatos) como DEQUEST. Preferentemente, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alqueno con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

Los quelantes aromáticos sustituidos polifuncionalmente son también útiles en la composición del presente documento, tal como se describe en la patente de Estados Unidos 3.812.044. Los compuestos preferentes de este tipo en forma ácida son dihidroxidisulfobencenos, tal como 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

Hidrotropo

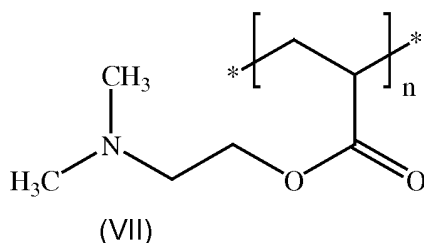
La composición de limpieza líquida de la presente invención puede comprender, opcionalmente, un hidrotropo en una cantidad eficaz de manera que la composición sea apropiadamente compatible en agua. La composición de la presente invención comprende, típicamente, de aproximadamente 0 % a aproximadamente 15 % en peso de la composición total de un hidrotropo, o mezclas de los mismos, preferentemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 %, lo más preferentemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 6 %. Los hidrotropos adecuados para su uso en el presente documento incluyen hidrotropos de tipo aniónico, particularmente xilenosulfonato de sodio, potasio y amonio, toluenosulfonato de sodio, potasio y amonio, cumenosulfonato de sodio, potasio y amonio, y mezclas de los mismos, y compuestos relacionados, como se divulga en la patente de Estados Unidos 3.915.903.

Estabilizante polimérico de espuma

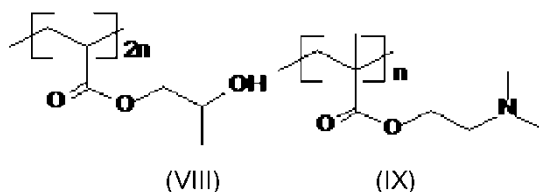
La composición de limpieza líquida de la presente invención puede contener, opcionalmente, un estabilizante de espuma polimérico. Estos estabilizantes de espuma poliméricos proporcionan un volumen de espuma y una duración de espuma prolongados de la composición. La composición contiene, preferentemente, de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 15 %, preferentemente de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 10 %, más preferentemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 %, en peso de la composición total del refuerzo / estabilizante de espuma polimérico.

Estos estabilizantes de espuma poliméricos pueden seleccionarse de entre homopolímeros de un éster de (N, N-dialquilamino)alquilo y un éster de acrilato de (N, N-dialquilamino)alquilo. El peso molecular promedio en peso del reforzador de espuma polimérico, determinado mediante cromatografía de permeación en gel convencional, es de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 2.000.000, preferentemente de aproximadamente 5.000 a 1.000.000, más preferentemente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 750.000, más preferentemente de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 500.000, incluso más preferentemente de aproximadamente 35.000 a aproximadamente 200.000. El estabilizante de espuma polimérico puede presentarse opcionalmente en forma de una sal, bien una sal inorgánica u orgánica, por ejemplo la sal citrato, sulfato o nitrato del éster acrilato de (N, N-dimetilamino)alquilo.

Un estabilizante de espuma polimérico preferente es éster acrilato de (N, N-dimetilamino)alquilo, concretamente el éster de acrilato representado por la fórmula (VII):



Otros polímeros de refuerzo de espuma preferentes son copolímeros de hidroxipropilacrilato/dimetilaminoetilmetacrilato (copolímero de HPA / DMAM), representado por las fórmulas VIII y IX



Otra clase preferente de polímeros reforzadores de espuma poliméricos son los polímeros celulósicos modificados hidrófobamente que tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) inferior a aproximadamente 45.000; preferentemente entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 40.000; más preferentemente entre aproximadamente 13.000 y aproximadamente 25.000. Los polímeros celulósicos modificados hidrófobamente incluyen derivados de éter de celulosa hidrosolubles, tales como derivados de celulosa no iónicos y catiónicos. Los derivados de celulosa preferentes incluyen metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, y mezclas de los mismos.

2) Composición detergente para lavado automático de vajillas

La composición detergente para lavado automático de vajillas comprende, preferentemente, la polialquilenimina en un nivel de aproximadamente 0,0001 % a aproximadamente 10 % en peso de la composición detergente, más preferentemente, de aproximadamente 0,0005 % a aproximadamente 5 % y más preferentemente de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 1 % y especialmente de aproximadamente 0,005 % a aproximadamente 0,5 % en peso de la composición detergente para lavavajillas.

La composición para lavado automático de vajillas que comprende el polímero de acuerdo con la invención proporciona ventajas excepcionales de blanqueo. Sin estar limitado por la teoría, se cree que la polialquilenimina forma un complejo con el catalizador de blanqueo, el complejo tiene tal carga y configuración estérica que es conducido a las superficies manchadas, por lo que el catalizador de blanqueo puede funcionar en la eliminación de las manchas in situ en lugar de en el grueso de la solución de limpieza, que es donde normalmente tiene lugar. Este mecanismo parece ser extremadamente eficiente para la eliminación de manchas, especialmente para la eliminación de manchas de té y café. La relación entre el peso molecular del esqueleto de polialquilenimina y el peso molecular total de la polialquilenimina alcoxilada y, preferentemente, el grado de cuaternización de la polialquilenimina son críticos para la formación de un complejo de catalizador de blanqueo / polialquilenimina que iría selectivamente a las manchas blanqueables y mejoraría la eficacia del catalizador de blanqueo.

El grado de cuaternización también ayuda a la estabilidad de la polialquilenimina en la composición de la invención, en particular protege la polialquilenimina de agentes oxidantes, tales como blanqueante, de modo que contribuye a la estabilidad durante el almacenamiento de la composición.

En realizaciones preferentes, el blanqueante es un blanqueante de oxígeno y el sistema de blanqueo comprende además un activador de blanqueo.

Se ha descubierto que el mejor comportamiento de eliminación de manchas blanqueables se produce cuando el catalizador de blanqueo es un catalizador de blanqueo de cobalto o, preferentemente, de manganeso, sin embargo también pueden usarse catalizadores de blanqueo basados en otros metales de transición comunes, por ejemplo de cobre, hierro, molibdeno, tungsteno. La composición de la invención da lugar a excelentes beneficios de eliminación de manchas blanqueables, incluso cuando no contiene fosfato. Se obtiene un rendimiento especialmente bueno cuando la composición comprende un polímero sulfonado.

Sistema de blanqueo

El sistema de blanqueo de la composición de la invención comprende un blanqueante y, opcionalmente, un activador de blanqueo. La sinergia entre el catalizador de blanqueo y la polialquilenimina de la invención permite una reducción del nivel del sistema de blanqueo en una composición detergente sin perder e incluso aumentar el beneficio de eliminación de manchas blanqueables.

Blanqueante

Los blanqueantes inorgánicos y orgánicos son adecuados para su uso en el presente documento. Los blanqueantes inorgánicos incluyen sales perhidratadas, tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales de perhidrato inorgánicas son, normalmente, las sales de metales alcalinos. La sal perhidratada inorgánica puede incluirse como el sólido cristalino sin protección adicional. Como alternativa, la sal puede estar recubrirse.

Los percarbonatos de metal alcalino, particularmente percarbonato de sodio, son el blanqueante preferente para su uso en el presente documento. El percarbonato se incorpora, lo más preferentemente, en los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad en el producto.

El peroximonopersulfato de potasio es otra sal inorgánica perhidratada de utilidad en el presente documento.

Los blanqueantes orgánicos típicos son peroxiácidos orgánicos, especialmente ácido diperoxidodecanodiólico, ácido diperoxitetradecanodiaco y ácido diperoxihexadecanodiaco. Los ácidos monoperazelaico y diperazelaico, ácido monoperbrasílico y diperbrasílico también son adecuados en el presente documento. Los peróxidos diáclicos y tetráclicos, por ejemplo peróxido de dibenzoilo y el peróxido de dilauroilo, son otros peróxidos orgánicos que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención.

Otros blanqueantes orgánicos típicos incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos particulares los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferentes son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en anillo, tales como ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiestearico, ácido ϵ -ftalimidoperoxicaiproico [ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaiproico, ácido N-nonenilamidoperoxicaiproico y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiázelaico, ácido diperoxisebáico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, ácido N,N-tereftaloildi(6-aminopercaprioico).

Preferentemente, el nivel de blanqueante en la composición de la invención es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 %, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 %, aún más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 % y especialmente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 % en peso de la composición.

Activadores del blanqueo

Los activadores de blanqueo son, típicamente, precursores de perácidos orgánicos que mejoran la acción de blanqueo en el transcurso de la limpieza a temperaturas de 60 °C y menos. Los activadores de blanqueo adecuados para su uso en el presente documento incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, dan ácidos peroxycarboxílicos alifáticos que tienen, preferentemente, de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 2 a 10 átomos de carbono, y / o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas llevan grupos O-acilo y / o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y / o, grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidazidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil o es ononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihídricos acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y, también, citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores de blanqueo, si están incluidos en las composiciones de la invención, están en un nivel de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 %, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % y más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 % en peso de la composición total.

Catalizador del blanqueo

La composición en el presente documento contiene un catalizador de blanqueo, preferentemente un catalizador de blanqueo que contiene metal. Más preferentemente, el catalizador de blanqueo que contiene metal es un catalizador de blanqueo que contiene metal de transición, especialmente un catalizador de blanqueo que contiene manganeso o cobalto.

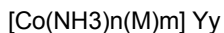
Los catalizadores de blanqueo preferentes para su uso en el presente documento incluyen el triazaciclono-nano de manganeso y complejos relacionados (documentos US-A-4246612, US-A-5227084); bispíridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (documento US-A-5114611); y acetato de pentamina de cobalto (III) y complejos relacionados (documento US-A-4810410). Una descripción completa de los catalizadores de blanqueo adecuados para su uso en el presente documento se puede encontrar en el documento WO 99/06521, página 34, línea 26, a página 40, línea 16.

Los catalizadores adecuados para su uso en el presente documento incluyen catalizadores de cobalto (III) que tienen la fórmula:



en la que el cobalto está en el estado de oxidación +3; n es un número entero de 0 a 5 (preferentemente 4 o 5, más preferentemente 5); M representa un ligando monodentado; m es un número entero de 0 a 5 (preferentemente 1 o 2, más preferentemente 1); B representa un ligando bidentado; b es un número entero de 0 a 2; T representa un ligando tridentado; t es 0 o 1; Q es un ligando tetradentado; q es 0 o 1; P es un ligando pentadentado; p es 0 o 1; y n + m + 2b + 3t + 4q + 5p = 6; Y es uno o más contraaniones apropiadamente seleccionados presentes en un número y, donde y es un número entero de 1 a 3 (preferentemente, de 2 a 3, lo más preferentemente 2, cuando Y es un anión cargado -1), para obtener una sal equilibrada en carga, Y preferentes se seleccionan del grupo que consiste en cloruro, nitrato, nitrito, sulfato, citrato, acetato, carbonato y combinaciones de los mismos; y en el que al menos uno de los sitios de coordinación unidos al cobalto es lábil en condiciones de uso de lavado automático de vajillas y los sitios de coordinación restantes estabilizan el cobalto en condiciones de lavado automático de vajillas, de tal manera que el potencial de reducción de cobalto (III) a cobalto (II) en condiciones alcalinas es menos de aproximadamente 0,4 voltios (preferentemente menos de aproximadamente 0,2 voltios) frente a un electrodo de hidrógeno normal.

Los catalizadores de cobalto preferentes tienen la fórmula:



en la que n es un número entero de 3 a 5 (preferentemente 4 o 5, lo más preferentemente 5); M es un resto de coordinación lábil, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo, hidróxido, agua, y (cuando m es mayor que 1) combinaciones de los mismos; m es un número entero de 1 a 3 (preferentemente 1 o 2, lo más preferentemente 1); m + n = 6; e Y es un contraanión seleccionado apropiadamente presente en un número y, que es un número entero de 1 a 3 (preferentemente de 2 a 3, lo más preferentemente 2 cuando Y es un anión cargado -1), para obtener una sal equilibrada en carga.

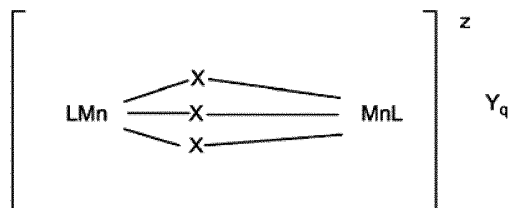
El catalizador de cobalto más preferente útil en el presente documento tiene la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Yy}$, y especialmente $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Se conocen ligandos M, B, T, Q y P adecuados para su uso en el presente documento, tales como los ligandos descritos en la patente de Estados Unidos 4.810.410, de Diakun y col., presentada el 7 de marzo de 1989. Además, entre los ejemplos de M se incluyen piridina y SCN; entre los ejemplos de B se incluyen etilendiamina, bipyridina, acetato, fentrolina, biimidazol y tropolona; entre los ejemplos de T se incluyen terpiridina, acilhidrazonas de salicilaldehído y dietilentriamina; entre los ejemplos de Q se incluyen trietilentetramina, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, bases de

Schiff (por ejemplo, HOCH₂CH₂C=NCH₂CH₂N=CCH₂CH₂OH); y entre los ejemplos de P se incluyen poliimidazoles y HOCH₂CH₂C=NCH₂CH₂NH-CH₂CH₂N=CCH₂CH₂OH.

Estos catalizadores de cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos, tales como los descritos en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 4.810.410, de Diakun y col., presentada el 7 de marzo de 1989, y J. Chem. Ed. (1989), 66 (12), 1043-45; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), pág. 461-3.

Se prefieren los catalizadores de blanqueo de manganeso para su uso en la composición de la invención. Estos catalizadores en combinación con la polialquilenimina proporcionan los mejores resultados en términos de eliminación de manchas blanqueables. El catalizador especialmente preferente para su uso en el presente documento es un complejo de manganeso dinuclear que tiene la fórmula general:



en la que Mn es manganeso que puede estar individualmente en el estado de oxidación III o IV; cada x representa una especie de coordinación o de puente seleccionada del grupo que consiste en H₂O, O₂²⁻, O₂⁻, OH⁻, HO₂⁻, SH⁻, S₂⁻, SO, Cl⁻, N₃⁻, SCN⁻, RCOO⁻, NH₂ - y NR₃, siendo R H, alquilo o arilo, (opcionalmente sustituido); L es un ligando que es una molécula orgánica que contiene un número de átomos de nitrógeno que se coordina a través de todos o algunos de sus átomos de nitrógeno con los centros de manganeso; Z denota la carga del complejo y es un número entero que puede ser positivo o negativo; Y es un contraion iónico monovalente o multivalente, que conduce a la neutralidad de carga, que depende de la carga z del complejo; y q = z / [carga Y].

Los complejos de manganeso preferentes son aquellos en los que x es CH₃COO⁻ o O²⁻ o mezclas de los mismos, lo más preferentemente en los que el manganeso está en el estado de oxidación IV y x es O²⁻. Los ligandos preferentes son los que se coordinan a través de tres átomos de nitrógeno con uno de los centros de manganeso, preferentemente de naturaleza macrocíclica. Los ligandos particularmente preferidos son:

- (1) 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano, (Me-TACN); y
- (2) 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano, (Me-Me TACN).

El tipo de contraion Y para la neutralidad de carga no es crítico para la actividad del complejo y puede seleccionarse de, por ejemplo, cualquiera de los siguientes contraiones: cloruro; sulfato; nitrato; metilsulfato; aniones tensioactivos, tales como los sulfatos de alquilo de cadena larga, alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, tosilato, el trifluorometilsulfonato, perclorato (ClO₄⁻), BPh₄⁻, y PF₆⁻ aunque algunos contraiones son más preferentes que otros por razones de propiedad y seguridad del producto.

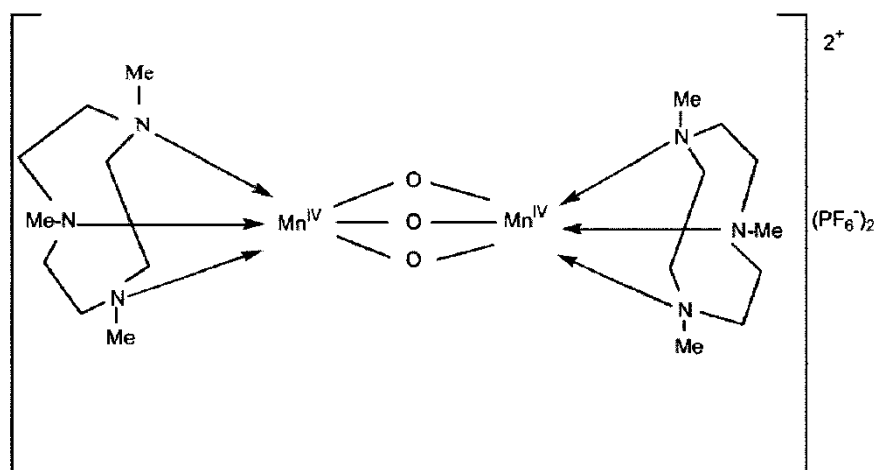
Por consiguiente, los complejos de manganeso preferentes utilizables en la presente invención son:

- (I) [(Me-TACN)Mn^{IV}($\hat{A}\mu$ -O)₃Mn^{IV}(Me-TACN)]²⁺(PF₆⁻)₂
- (II) [(Me-MeTACN)Mn^{IV}($\hat{A}\mu$ -O)₃Mn^{IV}(Me-MeTACN)]²⁺(PF₆⁻)₂
- (III) [(Me-TACN)Mn^{III}($\hat{A}\mu$ -O)($\hat{A}\mu$ -OAc)₂Mn^{III}(Me-TACN)]²⁺(PF₆⁻)₂
- (IV) [(Me-MeT ACN)Mn^{III}($\hat{A}\mu$ -O)($\hat{A}\mu$ -OAc)₂Mn^{III}(Me-MeTACN)]²⁺(PF₆⁻)₂

que en lo sucesivo en el presente documento también se pueden abreviar como:

- (I) [Mn^{IV}₂($\hat{A}\mu$ -O)₃(Me-TACN)₂](PF₆)₂
- (II) [Mn^{IV}₂($\hat{A}\mu$ -O)₃(Me-MeTACN)₂](PF₆)₂
- (III) [Mn^{III}₂($\hat{A}\mu$ -O)($\hat{A}\mu$ -OAc)₂(Me-TACN)₂](PF₆)₂
- (IV) [Mn^{III}₂($\hat{A}\mu$ -O)($\hat{A}\mu$ -OAc)₂(Me-TACN)₂](PF₆)₂

La estructura de I se muestra a continuación:



Abreviado como $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$.

- 5 Cabe esperar que los complejos de manganeso también se divulguen en los documentos EP-A-0458397 y EP-A-0458398 como catalizadores de blanqueo y oxidación inusualmente eficaces. En la descripción adicional de la presente invención, también se denominarán simplemente "catalizador".

Los catalizadores de blanqueo incluidos en las composiciones de la invención están en un nivel preferente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 %, preferentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 % en peso de la composición total.

- 10 La composición detergente puede comprender, además de la polialquilenimina alcoxilada y el sistema de blanqueo, uno o más componentes activos detergentes que pueden seleccionarse de entre tensioactivos, enzimas, auxiliares de secado, agentes para el cuidado del metal.

Ejemplos de síntesis

- 15 La cantidad de agente alquilante determina la cantidad de cuaternización de los grupos amino en el polímero, es decir, la cantidad de restos cuaternizados.

La cantidad de los restos cuaternizados se puede calcular a partir de la diferencia del número de amina en la amina no cuaternizada y la amina cuaternizada.

El número de amina puede determinarse de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma DIN 16945.

Ejemplo 1: Síntesis de PEI5000 + 7EO/NH, 50 % cuaternizado con sulfato de dimetilo

- 20 a) PEI5000+1EO/NH

En una autoclave de 3,5 l, 2568,0 g de una polietilenimina 5000 (peso molecular promedio M_w de 5000, solución al 50 % en agua) se calentaron a 80 °C y se purgaron tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Después de haber aumentado la temperatura a 110 °C, se añadieron 1314,2 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar después durante 2 horas a 110 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se separaron al vacío a 70 °C. La temperatura se aumentó a 90-110 °C y la mezcla se deshidrató durante 2 horas al vacío.

Se obtuvieron 2580,0 g de polietilenimina 5000 con 1 mol de óxido de etileno por mol de NH como un aceite viscoso de color marrón oscuro (índice de amina: 512 mg de KOH/g).

- b) PEI5000+7EO/NH

- 30 En un autoclave de 5 l se calentaron 997,6 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 a) y 29,9 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de potasio se calentaron a 80 °C y se purgaron tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y un vacío de 1 MPa durante 2 horas. Después de eliminar el vacío con nitrógeno, se aumentó la temperatura a 140 °C y se añadieron 3027,2 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar después durante 2 horas a 120 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se separaron al vacío a 70 °C.

Se obtuvieron 4.040,0 g de polietilenimina 5000 con 7 moles de óxido de etileno por mol de NH como un líquido viscoso de color marrón (índice de amina: 137,4 mg de KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 11,7;

viscosidad (70 °C): 325 mPas).

c) PEI5000+7EO/NH, 50 % cuaternizado con sulfato de dimetilo

5 En un recipiente de reacción 2 l, se calentaron 1500,0 g del producto del ejemplo 1 b) a 70-75°C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se añadieron 232,0 g de sulfato de dimetilo en 2 horas. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas adicionales a 75 °C.

Se obtuvieron 1720,0 g de sólido marrón claro (índice de amina: 63,3 mg de KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 7,8; viscosidad (70 °C): 838 mPas).

Ejemplo 2: Síntesis de of PEI600 + 10EO/NH, 75 % cuaternizado con sulfato de dimetilo

a) PEI600+1EO/NH

10 En una autoclave de 3,5 l, 1.328,5 g de una polietilenimina 600 (peso molecular promedio M_w de 600) se calentaron a 80 °C y se purgaron tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa. Después de haber aumentado la temperatura a 120 °C, se añadieron 1.359,4 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar después durante 2 horas a 120 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se separaron al vacío a 70 °C. La temperatura se aumentó a 90-110 °C y la
15 mezcla se deshidrató durante 2 horas al vacío.

Se obtuvieron 2.688,0 g de polietilenimina 600 con 1 mol de óxido de etileno por mol de NH como un aceite viscoso de color amarillo (índice de amina: 549 mg de KOH/g; pH de una solución acuosa al 1 % en peso: 11,06).

b) PEI600+10 EO/NH

20 En un autoclave de 5 l se calentaron 704,5 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 a) y 21,1 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de potasio se calentaron a 80 °C y se purgaron tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y un vacío de 1 MPa durante 2 horas. Después de eliminar el vacío con nitrógeno, se aumentó la temperatura a 145 °C y se añadieron 3.206,7 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa. Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar después durante 2 horas a 120 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se separaron al vacío a 70 °C.

25 Se obtuvieron 3.968,0 g de polietilenimina 600 con 10 moles de óxido de etileno por mol de NH como un líquido viscoso de color amarillo-marrón (índice de amina: 101,5 mg de KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 11,6).

c) PEI600+10 EO/NH, 75 % cuaternizado con sulfato de dimetilo

30 En un recipiente de reacción 0,5 l, se calentaron 120,0 g del producto del ejemplo 1 b) a 70-75°C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se añadieron 20,5 g de sulfato de dimetilo en 15 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas adicionales a 75 °C. Para ajustar el pH, se añadieron 1,0 g NaOH (50 % en agua).

Se obtuvieron 110,0 g de sólido marrón claro (índice de amina: 23,5 mg de KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 9,3).

Ejemplo 3: Síntesis de PEI60 + 7EO/NH, 75 % cuaternizado con sulfato de dimetilo

35 a) PEI600+7 EO/NH

En un autoclave de 2 l se calentaron 261,0 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 a) y 7,8 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de potasio se calentaron a 80 °C y se purgaron tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y un vacío de 1 MPa durante 2 horas. Después de eliminar el vacío con nitrógeno, se aumentó la temperatura a 145 °C y se añadieron 792,0 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa. Para
40 completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar después durante 2 horas a 120 °C. La mezcla de reacción se separó con nitrógeno y los compuestos volátiles se separaron al vacío a 70 °C.

Se obtuvieron 1.056,0 g de polietilenimina 600 con 7 moles de óxido de etileno por mol de NH como un líquido viscoso de color amarillo-marrón (índice de amina: 147,8 mg de KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 11,6).

45 b) PEI600+7 EO/NH, 75 % cuaternizado con sulfato de dimetilo

En un recipiente de reacción 0,5 l, se calentaron 250,0 g del producto del ejemplo 2 a) a 70-75°C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se añadieron 58,4 g de sulfato de dimetilo en 15 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas adicionales a 75 °C.

50 Se obtuvieron 299,0 g de sólido marrón claro (índice de amina: 35,84 mg de KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 6,0; número de color de yodo (10 % en agua): 4,0).

Ejemplos de aplicación

1) Ensayo de brillo

Procedimiento de uso

En el aspecto del procedimiento de la presente invención, los platos sucios se ponen en contacto con una cantidad eficaz, típicamente de aproximadamente 0,5 ml a aproximadamente 20 ml (por cada 25 platos que se están tratando), preferentemente de aproximadamente 3 ml a aproximadamente 10 ml, de la composición detergente líquida de la presente invención diluida en agua. La cantidad real de la composición detergente líquida utilizada se basará en el juicio del usuario y dependerá típicamente de factores tales como la formulación del producto en particular de la composición, incluyendo la concentración de principios activos en la composición, el número de platos sucios que se va a limpiar, el grado de suciedad en los platos. La formulación del producto concreto, a su vez, dependerá de una serie de factores, tales como el mercado objetivo (es decir, Estados Unidos, Europa, Japón, etc.) para el producto de la composición. En la Tabla I se pueden ver ejemplos adecuados.

Generalmente, de aproximadamente 0,01 ml a aproximadamente 150 ml, preferentemente de aproximadamente 3 ml a aproximadamente 40 ml de una composición detergente líquida se combina con aproximadamente 2000 ml a aproximadamente 20000 ml, más típicamente desde aproximadamente 5000 ml a aproximadamente 15000 ml de agua en una pila que tiene una capacidad volumétrica en el intervalo de aproximadamente 1000 ml a aproximadamente 20000 ml, más típicamente de aproximadamente 5000 ml a aproximadamente 15000 ml. Se sumergen los platos sucios en la pila que contiene las composiciones diluidas obtenidas de este modo, en donde el contacto de la superficie sucia del plato con un paño, una esponja o un artículo similar los limpia. Se pueden sumergir el paño, la esponja o un artículo similar en la composición detergente y la mezcla de agua antes de que entren en contacto con la superficie del plato y normalmente está en contacto con la superficie del plato durante un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 segundos, aunque el tiempo real variará con cada aplicación y usuario. El contacto del paño, la esponja o artículo similar con la superficie del plato se acompaña, preferentemente, de un frotado simultáneo de la superficie del plato.

Otro procedimiento de uso comprenderá sumergir los platos sucios en un baño de agua o se puede mantener bajo agua corriente sin ningún detergente líquido de lavado de vajillas. Un dispositivo para absorber detergente líquido para lavar vajillas, tal como una esponja, se coloca directamente en una cantidad separada de composición líquida para lavado de vajillas sin diluir durante un periodo de tiempo normalmente está comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5 segundos. A continuación, el dispositivo absorbente y, en consecuencia, la composición líquida para lavado de vajillas no diluida se pone en contacto individualmente con la superficie de cada uno de los platos sucios para eliminar dicha suciedad. Normalmente, el dispositivo de absorción se pone en contacto con cada superficie del plato durante un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 segundos, aunque el tiempo real de aplicación dependerá de factores tales como el grado de suciedad del plato. El contacto del dispositivo de absorción con la superficie del plato se acompaña, preferentemente, de frotado simultáneo.

Procedimientos de ensayo

Determinación del peso molecular:

El peso molecular se determina como peso molecular promedio en peso (M_w) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando una configuración en serie de las columnas de GPC HEMA Bio lineal, 40•8 mm 10 μ m, HEMA Bio 100, 300•8 mm, 10 μ m, HEMA Bio 1000, 300•8 mm, 10 μ m y HEMA Bio 10000, 300•8 mm, 10 μ m, (obtenido de PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Alemania). El eluyente es ácido fórmico acuoso al 1,5 %, el flujo es de 1 ml / min, el volumen inyectado es de 20 μ l, la concentración de la muestra es del 1 %. El procedimiento se calibra con patrón Pullulan (PM 342-1660000 g / mol, obtenido de PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Alemania).

Procedimiento del ensayo de brillo

La formulación que se va a analizar se diluye con agua corriente (dureza del agua: 0,258 kg/m³ (15 gpg), temperatura: 40 °C) para obtener una solución al 10 % de la formulación original. Esta solución se aplica con una esponja a 3 vasos para beber, que después se aclaran durante 10 segundos con agua corriente (dureza del agua: 0,258 kg/m³ (15 gpg) (granos por galón); temperatura: 40 °C). Los vasos se almacenan verticalmente después de aclarar y se dejan secar a temperatura ambiente (20 °C). Después de secar, dos jueves evalúan los vasos visualmente según el brillo en una escala de 0 a 6 puntos (0 = ausencia completa de rayas, 6 = rayas extremadamente intensas). Un buen resultado de brillo es uno que corresponde a una clasificación inferior a 2.

Procedimiento del ensayo de viscosidad

La viscosidad de la composición de la presente invención se mide en un viscosímetro Brookfield modelo # LVDVII + a 20 °C. El husillo utilizado para estas mediciones es S31 con la velocidad adecuada para medir productos de diferentes viscosidades; por ejemplo, 12 rpm para medir productos de viscosidad mayores que 1 Pa.s (1000 cps); 30

rpm para medir productos con viscosidades entre 0,5 Pa s - 1 Pa.s (500 cps - 1000 cps); 60 rpm para medir productos con viscosidades inferiores a 0,5 Pa.s (500 cps).

Ejemplos

Ejemplos de platos a mano

- 5 En la Tabla 1 se muestra una composición de limpieza líquida conocida preparada. La composición se preparó para mostrar el beneficio de brillo obtenido en el lavado manual de vajillas mediante la adición de estructuras de polietilenimina específicas, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 1: Composiciones de limpieza antes de añadir polietilenimina alcoxilada

Ejemplos	(% p/p)
Etoxisulfato de alquilo AE _x S*	16
Óxido de amina	5,0
C ₉₋₁₁ EO ₈	5
Ethylan 1008®	—
Lutensol® TO 7	—
GLDA ¹	0,7
DTPMP ²	—
Citrato de sodio	—
Disolvente	1,3
Polipropilenglicol (M _n = 2000)	0,5
Cloruro de sodio	0,8
Agua	el resto
* El número de átomos de carbono en la cadena de alquilo está entre 12 y 13; y x está entre 0,5 y 2.	

- 10 Ethylan 1008® es un tensioactivo no iónico basado en un alcohol primario sintético, disponible comercialmente en AkzoNobel.

Lutensol® TO 7 es un tensioactivo no iónico fabricado a partir de un alcohol iso-C₁₃ saturado.

El disolvente es etanol.

El óxido de amina es óxido de dimetilamina de coco.

- 15 1 Ácido glutámico-N,N-diacético
2 Ácido dietilentriamina penta metilfosfónico

** Los ejemplos pueden tener otros ingredientes opcionales, tales como colorantes, opacificantes, perfumes, conservantes, hidrótopos, adyuvantes de procesamiento, sales, estabilizantes.

- 20 La Tabla 2 muestra una serie de composiciones preparadas y analizadas para determinar el brillo. La formulación base para todas las composiciones fue la formulación I de la tabla 1 anterior. Excepto para la muestra de control (2A), cada una de las composiciones comprendía 0,1 % de una polietilenimina etoxilada que tenía las características especificadas en la tabla. El ensayo de brillo se realizó de acuerdo con el procedimiento divulgado anteriormente. Todas las composiciones proporcionan una buena limpieza. Las composiciones 2A a 2G no proporcionan un buen brillo. Las composiciones 2H, 2I y 2J son dan un brillo muy bueno.

25

Tabla 2: Beneficio de brillo por la adición de polietileniminas modificadas seleccionadas en la composición de limpieza

	2A (Control)	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I	2J
% Formulación I	100 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %
% PEI	0 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Propiedades de la PEI										
PM del esqueleto de la PEI	—	600	600	600	600	600	600	600	600	5000
Sustitución de EO*	—	7	20	10	10	10	10	7	20	7
Sustitución de PO**	—	0	0	16	16	16	16	0	0	0
% de cuaternización	—	12 %	8 %	24 %	48 %	73 %	90 %	76 %	100 %	50 %
Resultados										
Grado de brillo	2,7	3,0	2,5	3,0	2,25	2,5	2,2	1,0	1,0	1,0
*moles de óxido de etileno por mol de NH										
*moles de óxido de propileno por mol de NH										

2) Ensayo de refuerzo con blanqueante

5 Abreviaturas usadas en el ejemplo

En el ejemplo, las identificaciones de componente abreviadas tienen los siguientes significados:

	Percarbonato:	Percarbonato sódico de la fórmula nominal $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
	TAED:	Tetraacetilendiamina
	Catalizador de cobalto:	Nitrato de pentamina acetatocobalto (III)
10	MnTACN:	1,4,7-trimetil 1,4,7 triazaciclonoano:
	Carbonato sódico:	Carbonato sódico anhidro
	Acusol 588:	Polímero sulfonado suministrado por Rohm & Haas
	Tensioactivo NI:	Tensioactivo no iónico
	BTA:	Benzotriazol
15	HEDP:	Ácido 1-hidroxietilideno-1, 1-difosfónico
	MGDA:	Ácido metilglicinadiacético
	DPG:	Dipropilenglicol

En los ejemplos siguientes, los niveles se citan en gramos.

Ejemplos

- 20 Las composiciones que se indican a continuación (expresadas en gramos) se introducen en un envase hidrosoluble de dos compartimentos que tiene un primer compartimento que comprende una composición sólida (en forma de polvo) y un compartimento líquido que comprende la composición líquida. La película hidrosoluble utilizada es la película Monosol M8630 suministrada por Monosol.

Polvo	A	B	C	D
Percarbonato	1,41	1,41	1,41	1,41
TAED	0,32	0,32	0,32	0,32
Catalizador de cobalto	0,0013	0,0013	—	—

(continuación)

Polvo	A	B	C	D
Mn TACN	–	–	0,0013	0,0013
Carbonato sódico	7,17	7,17	7,17	7,17
Sulfato sódico	2,5	2,5	2,5	2,5
Amilasa	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
Proteasa	0,013	0,013	0,013	0,013
Acusol 588	1,20	1,20	1,20	1,20
Tensioactivo NI	0,10	0,10	0,10	0,10
BTA	0,008	0,008	0,008	0,008
HEDP	0,10	0,10	0,10	0,10
MGDA	2,20	2,20	2,20	2,20
Liquid Top				
Tensioactivo NI	1,17	1,17	1,17	1,17
DPG	0,44	0,44	0,44	0,44
Óxido de amina	0,05	0,05	0,05	0,05
Glicerina	0,08	0,08	0,08	0,08
PEI600 EO7 PO1 90 % Cuat.	–	0,25	–	0,25

Las composiciones de ejemplo se usaron para lavar tazas manchadas de té en un lavavajillas automático Miele G1022SC, usando el programa de 50 °C (carga en frío). Se utilizó agua dura (20-21 gpg). Las copas se lavaron en presencia de 50 g de la suciedad especificada a continuación. La suciedad se añade al suelo del lavaplatos en el lavado principal. El detergente se libera durante el lavado principal una vez abierta la cajetilla de dispensación.

Las tazas se clasificaron usando una escala de clasificación 1-10, en la que 1 = taza muy manchada; 10 = taza completamente limpia. Como puede verse en la tabla siguiente, la eliminación de manchas obtenida con la composición que comprende la polietilenimina de la invención es mucho mejor que la obtenida con composiciones sin polietilenimina.

La suciedad se prepara de acuerdo con la siguiente receta:

Ingredientes

Aceite vegetal	1.580 g +/- 1 g
Aceite vegetal (en un envase distinto)	315 g +/- 1 g
Margarina	315 g +/- 1 g
Manteca de cerdo	315 g +/- 1 g
Huevos	790 g +/-1 g
Crema	470 g +/-1 g
Leche	315 g +/- 1 g
Láminas de patata	110 g +/- 1 g

(continuación)

Gránulos de salsa	85 g +/- 1 g
Harina de maíz	30 g +/- 1 g
Polvo de queso	30 g +/- 1 g
Ácido benzoico	15 g +/- 1 g
Kétchup	315 g +/- 1 g
Mostaza inglesa	315 g +/- 1 g
Total	5000 g

Preparación de la suciedad

1. Mezclar el huevo y la porción más grande de aceite vegetal y mezclar con una batidora manual.
2. Añadir la mostaza y el kétchup agitando bien.
3. Fundir la manteca de cerdo, una pequeña porción de aceite y margarina, y dejar enfriar hasta aproximadamente 40 °C, a continuación, añadir a la mezcla y mezclar bien.
4. Agitar la crema y la leche.
- 5 Machacar la mezcla hasta obtener un polvo con un mortero y la mano de mortero. Añadir los ingredientes sólidos en polvo y mezclar todo hasta obtener una pasta suave.

Composición	A	B	C	D
Puntuación de clasificación	3,8	7,3	7,3	10

A continuación se proporcionan ejemplos adicionales según la presente invención.

Polvo	E	F	G	H
Percarbonato	1,41	1,41	1,41	1,41
TAED	0,32	0,32	0,32	0,32
Catalizador de cobalto	0,0013	0,0013	—	—
Mn TACN	—	—	0,0013	0,0013
Carbonato sódico	7,17	7,17	7,17	7,17
Sulfato sódico	2,5	2,5	2,5	2,5
Amilasa	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
Proteasa	0,013	0,013	0,013	0,013
Acusol 588	1,2	1,2	1,2	1,2
Tensioactivo NI	0,1	0,1	0,1	0,1
BTA	0,008	0,008	0,008	0,008
HEDP	0,1	0,1	0,1	0,1
MGDA	2,2	2,2	2,2	2,2

ES 2 626 505 T3

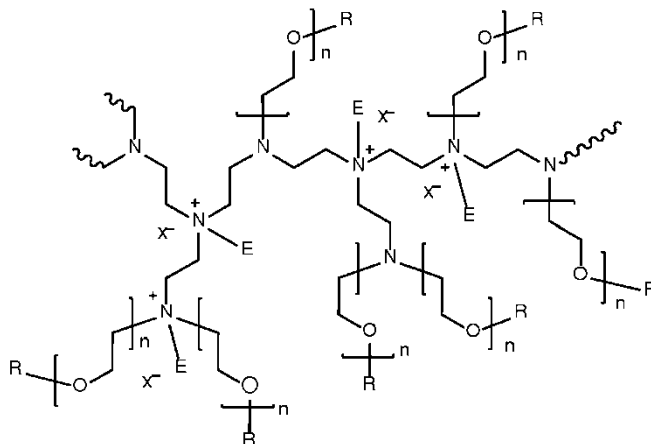
(continuación)

Polvo	E	F	G	H
PEI600 EO7 PO1 90 % cuat.			0,25	
PEI600 EO7 (nil PO) 75 % cuat.	0,25			
Liquid Top				
Tensioactivo NI	1,17	1,17	1,17	1,17
DPG	0,44	0,44	0,44	0,44
Óxido de amina	0,05	0,05	0,05	0,05
Glicerina	0,08	0,08	0,08	0,08
PEI600 EO7 (nil PO) 75 % cuat.		0,25		0,25

Las composiciones E-H también proporcionan una eliminación de manchas excepcional.

REIVINDICACIONES

1. Una polietilenimina etoxilada que tiene la estructura general de fórmula (I):



5

en la que n tiene un valor que está en el intervalo de 1 a 40, R se selecciona de hidrógeno, un alquilo C_1 - C_4 y mezclas de los mismos, E representa una unidad de alquilo C_1 - C_{12} , X^- representa un contraion hidrosoluble adecuado y el grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina está en el intervalo de 50 % a 100 %, en la que el esqueleto de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 400 g/mol a 10000 g/mol.

10

2. La polietilenimina etoxilada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina está en el intervalo de 60 % a 95 %.

3. La polietilenimina etoxilada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina está en el intervalo de 70 % a 90 %.

15

4. Uso del polímero de polialquilenimina etoxilada hidrosoluble de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en aplicaciones técnicas químicas, lavado de coches, cosméticos, fabricación de papel y cartón, cuero e industria textil.