

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 789**

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: **26.04.2013** **PCT/EP2013/058778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013** **WO13167401**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2013** **E 13720342 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 2847251**

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

30 Prioridad:

11.05.2012 EP 12167671

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

29.09.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl Bosch Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

DOBRAWA, RAINER;
EBERT, SOPHIA;
SCIALLA, STEFANO;
HUELSKOETTER, FRANK;
DI CAPUA, GLORIA;
DELPLANCKE, PATRICK y
EVERS, MARC

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 2 634 789 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 etoxilación

La presente invención se refiere a un polímero de polietilenimina etoxilada que comprende (1) un esqueleto de polietilenimina, (2) una modificación de etoxilación que consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polioxietileno que tiene un promedio de 40 a 90 unidades de 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 se encuentra en el intervalo del 1 % a menos del 50 %.

La limpieza de superficies con detergentes líquidos plantea un problema continuo para los consumidores. Los consumidores que utilizan detergentes líquidos como composición de detergente lavavajillas líquido de carga ligera o como una composición de limpieza para superficies duras frecuentemente encuentran imperfecciones superficiales tales como residuos de manchas, rayas, película y/o manchas después de lavar. Además, los consumidores prefieren composiciones de limpieza que se sequen más rápido después del procedimiento de limpieza. Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad de composiciones de limpieza líquidas que no solo limpien superficies duras, sino que también suministren brillo mejorado y secado rápido.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar polímeros que son adecuados como aditivo para limpiar composiciones para superficies duras y que suministran el beneficio de brillo mejorado y secado rápido cuando se usan para lavavajillas de carga ligera o para la limpieza de superficies duras.

Se conoce el uso de polialquileniminas en composiciones de limpieza. Tradicionalmente, las polialquileniminas se han usado en detergentes para lavar la ropa para proporcionar beneficios de suspensión de la suciedad. Las polietileniminas también se han usado en composiciones de limpieza de superficies duras para proporcionar diferentes beneficios.

El documento WO2011/051646 desvela un procedimiento de tratamiento de superficies duras para mejorar la resistencia a la suciedad, particularmente la resistencia a suciedades aceitosas, que comprende aplicar a la superficie una composición que comprende una poliamina cuaternizada que ha sido propoxilada en bloque y luego etoxilada en bloque. El documento WO2010/020765 desvela 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 artículos inorgánicos no metálicos durante un procedimiento de lavado o aclarado.

El documento US2007/0275868A1 estudia una composición de detergente líquido que comprende una polietilenimina alcoxilada con una o dos modificaciones de alcoxilación por átomo de nitrógeno. El grado de cuaternización permanente puede ser del 0 % al 30 % de los átomos de nitrógeno del esqueleto de polietilenimina. El documento WO2006/108856 estudia polialquileniminas alcoxiladas solubles en agua anfífilas que comprenden unidades de etilenoxi y propilenoxi y que tienen un grado de cuaternización de hasta el 50 % para su uso como aditivos para detergentes para lavar la ropa y composiciones de limpieza.

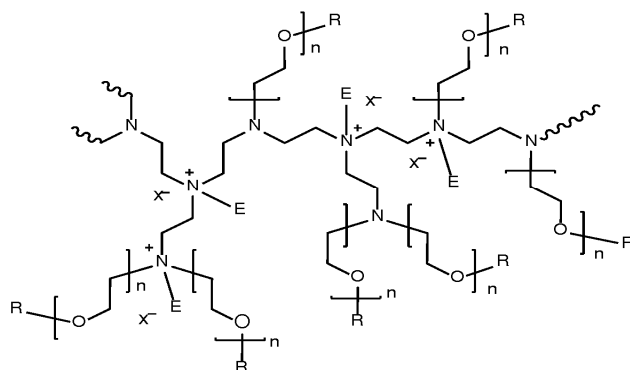
El documento WO2009/060059 describe polialquileniminas alcoxiladas solubles en agua anfífilas que comprenden unidades de etilenoxi y propilenoxi para su uso como aditivos para detergentes para lavar la ropa.

El documento EP0111965 desvela compuestos catiónicos solubles en agua compuestos de aminas catiónicas etoxiladas que proporcionan eliminación de la suciedad de arcilla y propiedades anti-redeposición.

Se ha descubierto de manera sorprendente 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 lavavajillas de carga ligera o para la limpieza de superficies duras.

Polímero de polietilenimina etoxilada

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



fórmula (I)

en la que n tiene un valor que se encuentra en el intervalo de 40 a 90, R de fórmula (I) está seleccionado de hidrógeno, un alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos, E representa un resto alquilo C₁-C₁₂, X⁻ representa un contraión soluble en agua adecuado y el grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina se encuentra en el intervalo del 1 % al 50 %, más preferentemente del 5 % al 40 %, y especialmente del 15 % al 30 %. Preferentemente, R es un átomo de hidrógeno. La cuaternización se logra preferentemente mediante reacción con sulfato de dimetilo.

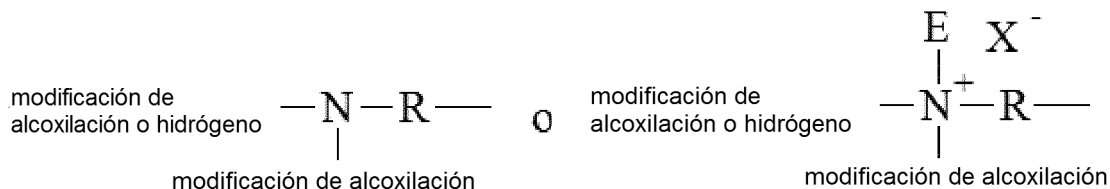
En una realización preferida, n tiene un valor que se encuentra en el intervalo de 45 a 80, incluso más preferentemente en el intervalo de 50 a 80.

En otra realización preferida, el esqueleto de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 400 a 10000 g/mol, más preferentemente de 400 a 6000 g/mol, incluso más preferentemente de 400 a 1800 g/mol.

La sustitución del esqueleto de polietilenimina incluye: (1) una o dos modificaciones de etoxilación por átomo de nitrógeno, dependiente 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 con una cadena de polioxietileno que tiene un promedio de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 unidades de etoxi por modificación, preferentemente aproximadamente 45 a aproximadamente 80 unidades de etoxi, y más preferentemente aproximadamente 50 a aproximadamente 80 unidades de etoxi. La unidad de etoxi terminal de la modificación de etoxilación está terminada con hidrógeno, un alquilo C₁-C₄ o mezclas de los mismos, (2) la cuaternización de un átomo de nitrógeno terciario, que lleva 0, 1 o 2 cadenas de polioxietileno. La cuaternización se logra preferentemente introduciendo grupos alquilo C₁-C₁₂, arilo o alquilarilo y puede ser realizada de una manera habitual mediante la reacción con correspondientes alquil-, alquilaril-, haluros y dialquilsulfatos.

El grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina se encuentra en el intervalo del 1 % al 50 %, preferentemente del 5 % al 40 %, lo más preferentemente del 15 % al 30 % de átomos de nitrógeno del esqueleto de polietilenimina.

Por ejemplo, pero no se limitan a, a continuación se muestran posibles modificaciones a los átomos de nitrógeno terminales en el esqueleto de polietilenimina donde R representa un espaciador de etileno y E representa una unidad de alquilo C₁-C₁₂ y X⁻ representa un contraión soluble en agua adecuado, tal como cloro, bromo o yodo, sulfato (es decir, -O-SO₃H o -O-SO₃-), alquilsulfonato tal como metilsulfonato, arilsulfonato tal como tolilsulfonato, y alquilsulfato, tal como metosulfato (es decir, -O-SO₂-OMe).



Por tanto, por ejemplo, pero no se limitan a, a continuación se muestran posibles modificaciones a átomos de nitrógeno internos en el esqueleto de polietilenimina donde R representa un espaciador de etileno, E representa una unidad de alquilo C₁-C₁₂ y X⁻ representa un contraión soluble en agua adecuado.



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

Las polialquileniminas alcoxiladas inventivas pueden prepararse de una manera conocida haciendo reaccionar polialquileniminas con óxidos de alquilenos. Óxidos de alquilenos adecuados son óxido de etileno. Las polialquileniminas se hacen reaccionar con un único alquilenos

Un procedimiento preferido consiste en realizar inicialmente solo una alcoxilación incipiente de la polialquilenimina en una primera etapa. En esta etapa, la polialquilenimina se hace reaccionar solo con una porción de la cantidad total de óxido de alquilenos usada, que se corresponde con aproximadamente 1 mol de óxido de alquilenos por mol de resto NH. Esta reacción se realiza generalmente en ausencia de un catalizador en una disolución 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 afectarse a una presión de hasta aproximadamente 10 bar, y en particular hasta aproximadamente 8 bar.

En una segunda etapa, entonces se efectúa la etoxilación adicional por reacción posterior con la cantidad restante

de óxido de etileno. La etoxilación adicional se realiza normalmente en presencia de un catalizador básico. Ejemplos de catalizadores adecuados son hidróxidos de metal alcalino y metal alcalinotérreo tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico e hidróxido de calcio, alcóxidos de metal alcalino, en particular alcóxidos C₁-C₄ de sodio y potasio, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio y terc-butóxido de potasio, hidruros de metal alcalino y metal alcalinotérreo tales como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato sódico y carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metal alcalino y los alcóxidos de metal alcalino, dándose preferencia particular a hidróxido potásico e hidróxido sódico. Cantidades de uso típicas para la base son del 0,05 al 10 % en peso, en particular del 0,5 al 2 % en peso, basado en 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), la disolución acuosa de la polialquilenimina incipientemente alcoxilada obtenida en la primera etapa, después de la adición del catalizador, se deshidrata inicialmente. Esto puede hacerse de una manera simple calentando a de aproximadamente 80 a aproximadamente 150 °C y separando por destilación el agua bajo una presión reducida de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 bar. La posterior reacción con el óxido de etileno se efectúa normalmente a una temperatura de reacción de aproximadamente 70 a aproximadamente 200 °C y preferentemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 180 °C. La posterior reacción con el óxido de alquilenio se efectúa normalmente a una presión de hasta aproximadamente 10 bar y en particular hasta 8 bar. El tiempo de reacción de la posterior reacción con el óxido de alquilenio es generalmente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 horas. Disolventes orgánicos adecuados para la variante b) son en particular disolventes orgánicos apróticos no polares y polares. Ejemplos de disolventes apróticos no polares particularmente adecuados 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-alquil-lactamas tales como N-metilpirrolidona. Por supuesto, también es posible usar mezclas de estos disolventes orgánicos. Disolventes orgánicos preferidos son xileno y tolueno.

En la variante b), la disolución obtenida en la primera etapa, después de la adición de catalizador y disolvente, se deshidrata inicialmente, que se hace ventajosamente separando el agua a una temperatura de aproximadamente 120 a aproximadamente 180 °C, preferentemente soportada por una corriente de nitrógeno suave. La posterior reacción con el óxido de alquilenio 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 disolución acuosa. En la variante b), el disolvente orgánico normalmente se elimina y se sustituye con agua. Los productos también pueden, por supuesto, aislarse en sustancia.

La cuaternización de polietileniminas alcoxiladas se logra preferentemente introduciendo grupos alquilo C₁-C₁₂, arilo o alquilarilo y puede ser realizada de una manera habitual mediante la reacción con alquil-, alquilaril-, haluros y dialquilsulfatos correspondientes como se describe, por ejemplo, en el documento WO2009060059.

La cuaternización de polietileniminas etoxiladas se logra preferentemente haciendo reaccionar las aminas con al menos un compuesto alquilante, que está seleccionado de los compuestos de fórmula EX, en la que E es alquilo C₁-C₁₂, arilo o alquilo y X es un grupo saliente, que es capaz de ser sustituido con nitrógeno (y óxido de alquilenio C₂-C₆, especialmente óxido de etileno u óxido de propileno).

Grupos salientes adecuados X son halógeno, especialmente cloro, bromo o yodo, sulfato (es decir, -OSO₃H o -OSO₃-), alquilsulfonato tal como metilsulfonato, arilsulfonato tal como toilsulfonato, y alquilsulfato tal como metosulfato (es decir, -OSO₂OMe). Agentes alquilantes preferidos 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 puede calcularse a partir de la diferencia del número de amina en la amina no cuaternizada y la amina cuaternizada.

El número de amina puede determinarse según el procedimiento descrito en DIN 16945.

La reacción puede llevarse a cabo sin ningún disolvente, sin embargo, puede usarse un disolvente o diluyente como agua, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona. La temperatura de reacción está normalmente en el intervalo de 10 °C a 150 °C y es preferentemente de 50 °C a 110 °C.

Con el fin de la presente invención, "que consiste esencialmente en" debe entenderse en el sentido que el copolímero según la invención podría contener una cierta cantidad de impurezas

Composiciones que comprenden el polímero de polietilenimina etoxilada según la invención.

El polímero de polietilenimina etoxilada según la invención puede estar comprendido en una cantidad del 0,001 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,01 % en peso al 1,5 % en peso, y lo más preferentemente del 0,05 % al 1,0 % en peso en una composición de detergente de limpieza para superficies duras, una composición de detergente lavavajillas a mano o una composición de detergente lavavajillas automático. La composición que comprende el polímero de polietilenimina etoxilada según la invención puede estar en una forma seleccionada del grupo que consiste en un líquido, un gel y un sólido. Preferentemente, la composición que comprende el polímero

según la presente invención es una composición de limpieza líquida o una composición de limpieza en gel.

El polímero de polietilenimina etoxilada según la invención también puede estar comprendido en aplicaciones técnicas químicas, lavado de vehículos, cosmética, fabricación de papel y cartón, industria del cuero y textil.

En una realización preferida, la composición de limpieza de superficies duras que comprende el polímero de polialquilenimina etoxilada según la invención se usa para proporcionar secado rápido y/o para suministrar brillo sobre superficies duras domésticas. En una realización alternativamente preferida, la composición de detergente lavavajillas a mano que comprende el polímero según la invención se usa para proporcionar secado rápido y/o para suministrar brillo sobre platos, vajilla, material de vidrio, cubertería, en una operación de limpieza de lavavajillas a mano. En otra realización preferida, la composición de lavavajillas automático que comprende el polímero según la invención se usa para proporcionar secado rápido y/o para suministrar brillo sobre platos, vajilla, material de vidrio, cubertería, en una operación de lavavajillas automático.

En una realización preferida, la composición es una composición de limpieza de superficies duras, la composición comprende de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 99 %, preferentemente de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 95 %, y más preferentemente de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 95 % en peso de la composición total, de agua. Alternativamente, en otra realización preferida, la composición es una composición de detergente lavavajillas a mano, la composición comprende de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 95 %, preferentemente de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 80 %, y más preferentemente de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 75 % en peso de la composición total, de agua.

En la realización preferida 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 preferida en la que la composición es una composición de detergente lavavajillas a mano, 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.

La composición de limpieza de superficies duras, la composición de detergente lavavajillas a mano y la composición de lavavajillas automático, comprendiendo todas el polímero de polialquilenimina etoxilada según la invención, y usado para proporcionar secado rápido y/o para administrar brillo sobre superficies duras domésticas, puede contener los siguientes componentes adicionales:

Tensioactivo

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

Los tensioactivos pueden ser deseados en el presente documento ya que contribuyen al rendimiento de limpieza de las composiciones de limpieza líquidas de la presente invención. Tensioactivos adecuados están seleccionados 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 de ión bipolar o una mezcla de los mismos; un tensioactivo catiónico o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos.

En la realización preferida en la que la composición es una composición de limpieza de superficies duras, la composición comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 60 %, preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 30 %, y más preferentemente de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 25 % en peso de la composición total de un tensioactivo.

En la realización preferida en la que la composición es una composición de detergente lavavajillas a mano, la composición puede comprender de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 80 %, preferentemente de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 60 %, más preferentemente de aproximadamente el 12 % a aproximadamente el 45 % en peso de la composición total de un tensioactivo. En realizaciones preferidas, el tensioactivo en el presente documento tiene una ramificación promedio de las cadena(s) de alquilo superior a aproximadamente el 10 %, preferentemente superior a aproximadamente el 20 %, más preferentemente superior a aproximadamente el 30 %, e incluso más preferentemente superior a aproximadamente el 40 % en peso del tensioactivo total.

Tensioactivo no iónico

En una realización preferida, la composición de limpieza líquida comprende un tensioactivo no iónico. Tensioactivos no iónicos adecuados pueden ser tensioactivos no iónicos de alcohol alcoxilado, que pueden prepararse fácilmente por procedimientos de condensación que son muy conocidos en la técnica.

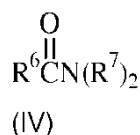
Por consiguiente, alcoholes alcoxilados preferidos para su uso en el presente documento son tensioactivos no iónicos según la fórmula $R^1O(E)_e(P)_pH$ donde R^1 es una cadena de hidrocarburo de aproximadamente 2 a

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.

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

También son adecuados alquilpoliglucósidos que tienen la fórmula $R^3O(C_nH_{2n}O)_t(\text{glucosilo})_z$ (fórmula (III)), en la que R^3 de fórmula (III) está seleccionado del grupo que consiste en un alquilo o una mezcla de los mismos; un alquilfenilo o una mezcla los mismos; un hidroxialquilo o una mezcla los mismos; un hidroxialquilfenilo o una mezcla los mismos; y mezclas los mismos, en el 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 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 glucosilo se deriva preferentemente de glucosa. También son adecuados alquil glicerol éter y éster de sorbitano.

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



en la que R^6 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 R^7 de fórmula (IV) está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno; un alquilo C_1 - C_4 o una mezcla de los mismos; un hidroxialquilo C_1 - C_4 o una mezcla de los mismos; y un $-(C_2H_4O)_yH$ o una mezcla de los mismos, donde y de fórmula (IV) varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 3. La amida preferida puede ser una amida C_8 - C_{20} de amoniaco, una monoetanolamida, una dietanolamida y una isopropanolamida.

En una realización preferida, la relación de peso de tensioactivo total con respecto a 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

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 alquilsulfato y/o un alquiletoxisulfato; más preferentemente una combinación de un alquilsulfato y/o un alquiletoxisulfato con un grado de etoxilación combinada inferior a aproximadamente 5, preferentemente inferior a aproximadamente 3, más preferentemente inferior a aproximadamente 2.

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

Tensioactivos de sulfato o sulfonato adecuados para su uso en la composición de limpieza líquida incluyen sales solubles en agua o ácidos de alquil C_8 - C_{14} o hidroxialquil-sulfato o sulfonatos. Contraiones adecuados incluyen hidrógeno, catión de metal alcalino o amonio o amonio sustituido, pero preferentemente sodio. Donde la cadena de hidrocarbilo está ramificada, preferentemente comprende una unidad de ramificación de alquilo C_{1-4} . El porcentaje promedio de ramificación del tensioactivo de sulfato o sulfonato es preferentemente superior a aproximadamente el 30 %, más preferentemente de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 80 %, y lo más preferentemente de aproximadamente el 40 % a aproximadamente del 60 % de la cadena de hidrocarbilo total.

Los tensioactivos de sulfato o sulfonato pueden seleccionarse de un alquil C_{11} - C_{18} -bencenosulfonato (LAS), un alquil C_8 - C_{20} -sulfato (AS) primario, de cadena ramificada y aleatorio; un alquil C_{10} - C_{18} -sulfato secundario (2,3); un alquil C_{10} - C_{18} -alcoxisulfato (AE_xS) en el que preferentemente x es de 1-30; un alquil C_{10} - C_{18} -alcoxicarboxilato que comprende preferentemente aproximadamente 1-5 unidades de etoxi; un alquilsulfato ramificado de cadena media como se trata en los documentos US 6.020.303 y US 6.060.443; un alquilalcoxisulfato ramificado de cadena media como se trata en los documentos US 6.008.181 y US 6.020.303; un alquilbencenosulfonato 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 sulfonato de éster metílico (MES); y un sulfonato de alfa-olefina (AOS).

El sulfonato de parafina puede ser monosulfonato o disulfonato y normalmente son mezclas de los mismos, obtenidas por sulfonación de una parafina de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Sulfonatos preferidos son aquellos de cadenas de átomos de carbono C₁₂₋₁₈ y más preferentemente son cadenas de C₁₄₋₁₇.

También son adecuados el tensioactivo de alquilglicerilsulfonato y/o el tensioactivo de alquilglicerilsulfato. Una mezcla de alquilglicerilsulfonato oligomérico y/o tensioactivo de sulfato seleccionado de 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 los que la mezcla de alquilglicerilsulfonato y/o tensioactivo de sulfato comprende aproximadamente del 0 % a aproximadamente el 60 % en peso de los monómeros.

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

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

Tensioactivo de ión bipolar y tensioactivo anfótero

Los tensioactivos de ión bipolar y anfóteros para su uso en la composición de limpieza líquida pueden estar comprendidos a un nivel de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 20 %, preferentemente de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 15 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 10 % en peso de la composición de detergente lavavajillas a mano.

El tensioactivo de ión bipolar adecuado en la realización preferida contiene tanto grupos básicos como ácidos que forman una sal interna dando tanto grupos hidrófilo 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 positivamente cargados como grupos fosfonio, imidazolio y sulfonio. Los grupos hidrófilos aniónicos típicos son carboxilato y sulfonato, aunque pueden usarse otros grupos como sulfato, fosfonato.

Las composiciones de limpieza líquidas pueden comprender preferentemente además un óxido de amina y/o una betaína. Los óxidos de amina más preferidos son óxido de dimetilamina de coco u óxido de amidopropildimetilamina de coco. El óxido de amina puede tener un resto de alquilo lineal o de ramificación media. Óxidos de amina lineales típicos incluyen óxido de amina soluble en agua 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 están seleccionados del grupo que consiste en un metilo; un etilo; un propilo; un isopropilo; un 2-hidroxetilo; un 2-hidroxipropilo; y un 3-hidroxipropilo. El tensioactivo de óxido de amina lineal, en particular, puede incluir un óxido de alquil C₁₀-C₁₈ lineal-dimetilamina y un óxido de alcoxi C₈-C₁₂ lineal-etildihidroxietilamina. Óxidos de amina preferidos incluyen óxidos de alquil C₁₀ lineal, C₁₀-C₁₂ lineal y C₁₂-C₁₄ lineal-dimetilamina.

Como se usa en el presente documento, "de ramificación media" significa que el óxido de amina tiene un resto de alquilo que tiene n₁ átomos de carbono teniendo una ramificación de alquilo en el resto de alquilo n₂ átomos de carbono. La ramificación de alquilo está localizada sobre el carbono α del nitrógeno sobre el resto de 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 de alquilo (n₁) debe ser aproximadamente el mismo número de átomos de carbono que la ramificación de alquilo (n₂) de forma que el resto de alquilo y la ramificación de alquilo sean simétricos. Como se usa en el presente documento, "simétricos" 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

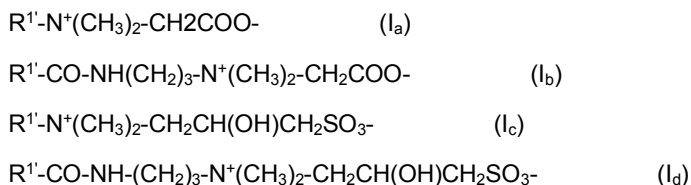
menos aproximadamente el 75 % en peso a aproximadamente el 100 % en peso del óxido de amina de ramificación media para su uso en el presente documento.

El óxido de amina comprende además dos restos, independientemente seleccionados de un alquilo C₁₋₃; un grupo hidroxialquilo C₁₋₃; o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 grupos de óxido de etileno. Preferentemente, los dos restos están seleccionados de un alquilo C₁₋₃, más preferentemente ambos están seleccionados como un alquilo C₁.

Otros tensioactivos adecuados incluyen una betaína tal como una alquilbetaína, una alquilamidobetaína, una amidazolinibetaína, una sulfobetaína (sultaínas de INCI), además de una fosfobetaína, y preferentemente cumple la fórmula I:

$R^{1'}-[CO-X(CH_2)_j]_g-N^+(R^{2'})(R^{3'})-(CH_2)_f-[CH(OH)-CH_2]_h-Y-$ (I) en la que
 R^{1'} es un resto de alquilo C₆₋₂₂ saturado o insaturado, preferentemente un resto de alquilo C₈₋₁₈, en particular un resto de alquilo C₁₀₋₁₆ saturado, por ejemplo un resto de alquilo C₁₂₋₁₄ saturado;
 X es NH, NR^{4'} con R^{4'} el resto de alquilo C₁₋₄, O o S,
 j es un número de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, en particular aproximadamente 3,
 g es aproximadamente 0 o aproximadamente 1, preferentemente aproximadamente 1,
 R^{2'}, R^{3'} son independientemente un resto de alquilo C₁₋₄, posiblemente hidroxil sustituido con 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 está seleccionado de COO, SO₃, OPO(OR^{5'})O o P(O)(OR^{5'})O, por lo que R^{5'} es un átomo de hidrógeno H o un resto de alquilo C₁₋₄.

Betaínas preferidas son la alquilbetaína de fórmula (I_a), la alquilamidobetaína de fórmula (I_b), la sulfobetaína de fórmula (I_c) y la amidosulfobetaína de fórmula (I_d);



en la que R^{1'} tiene el mismo significado que en la fórmula I. Betaínas particularmente preferidas son la carbobetaína, en la que Y⁻ es [COO⁻], en particular la carbobetaína de fórmula (I_a) y (I_b), son más preferidas la alquilamidobetaína de fórmula (I_b).

Ejemplos de betaínas y sulfobetaínas adecuadas son las siguientes (designadas según INCI): amidopropilbetaína de almendra, amidopropilbetaína de albaricoque, amidopropilbetaína de aguacate, amidopropilbetaína de babassú, behenamidopropilbetaína, behenilbetaína, betaína, canolamidopropilbetaína, capril/capramidopropilbetaína, carnitina, cetilbetaína, cocamidoetilbetaína, cocamidopropilbetaína, cocamidopropilhidroxisultaína, cocobetaína, cocohidroxisultaína, coco/oleamidopropilbetaína, cocosultaína, decilbetaína, glicinato de dihidroxietiloleilo, glicinato de dihidroxietilo de soja, glicinato de dihidroxietilsteárido, glicinato de dihidroxietilo de sebo, dimeticonapropil PG-betaína, erucamidopropilhidroxisultaína, betaína de sebo hidrogenada, isoestearamidopropilbetaína, lauramidopropilbetaína, laurilbetaína, laurilhidroxisultaína, laurilsultaína, lactoamidopropilbetaína, amidopropilbetaína de visón, miristamidopropilbetaína, miristilbetaína, oleamidopropilbetaína, oleamidopropilhidroxisultaína, oleilbetaína, amidopropilbetaína de oliva, palmamidopropilbetaína, palmitamidopropilbetaína, palmitoilcarnitina, amidopropilbetaína de pepita de palma, acetoxipropilbetaína de politetrafluoroetileno, ricinoleamidopropilbetaína, sesamidopropilbetaína, amidopropilbetaína de soja, estearamidopropilbetaína, estearilbetaína, seboamidopropilbetaína, seboamidopropilhidroxisultaína, sebobetaína, sebodihidroxietilbetaína, undecilenamidopropilbetaína y amidopropilbetaína de germen de trigo. La betaína preferida es, por ejemplo, cocamidopropilbetaína.

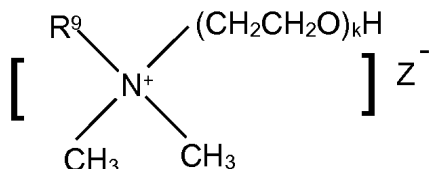
Un tensioactivo de ión bipolar particularmente preferido para su uso en la realización preferida en la que la composición es una composición de limpieza de superficies duras es el tensioactivo de sulfobetaína, debido a que proporciona beneficios de limpieza de capas de suciedad de jabón óptimos.

Ejemplos de tensioactivos de sulfobetaína particularmente adecuados incluyen bis(hidroxietil)sulfobetaína de sebo y cocoamidopropilhidroxisulfobetaína.

Tensioactivo catiónico

En una realización preferida, la composición de limpieza líquida puede comprender un tensioactivo catiónico presente en una cantidad eficaz, más preferentemente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 20 %,

en peso de la composición de limpieza líquida. El tensioactivo catiónico adecuado es tensioactivo de amonio cuaternario. El tensioactivo de amonio cuaternario adecuado está seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo de mono-N-alkil C₆-C₁₆⁻, preferentemente C₆-C₁₀⁻, o alquenil-amonio o una mezcla de los mismos, en el que las posiciones de N restantes están sustituidas con un grupo metilo, un hidroxietilo o un hidroxipropilo. Otro tensioactivo catiónico preferido es un éster de alquilo C₆-C₁₈ o alquenilo 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 R⁹ de fórmula (V) es un hidrocarbilo C₈-C₁₈ o una mezcla de los mismos, preferentemente, un alquilo C₈₋₁₄, más preferentemente, un alquilo C₈, C₁₀ o C₁₂; y Z de fórmula (V) es un anión, preferentemente, un cloruro o un bromuro.

Componentes opcionales

La composición de limpieza líquida según la presente invención puede comprender una variedad de componentes opcionales dependiendo del beneficio técnico que se pretenda y las superficies tratadas.

Componentes 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 sal de los mismos o una mezcla de los mismos; un agente de tamponamiento o una mezcla de los mismos; un polímero modificador de la superficie o una mezcla de los mismos; un polímero de limpieza o una mezcla de los mismos; un blanqueador de peróxígeno 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 espumas poliméricas o una mezcla de los mismos; una diamina o una mezcla de las mismas; y mezclas de los mismos.

Disolvente

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

Disolventes adecuados en el presente documento incluyen alcoholes C₁-C₅ según la fórmula R¹⁰-OH en la que R¹⁰ es un grupo alquilo saturado de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4. Alcoholes adecuados son etanol, propanol, isopropanol o mezclas de los mismos. Otros alcoholes adecuados son alcoholes C₁₋₈ alcoxlados según la fórmula R¹¹-(A)_q-OH en la que R¹¹ 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. Alcoholes adecuados son butoxipropoxipropanol (n-BPP), butoxipropanol (n-BP), butoxietanol, o mezclas de los mismos. Alcoholes aromáticos alcoxlados adecuados que van a usarse en el presente documento son aquellos según la fórmula R¹²-(B)_r-OH en la que R¹² es un grupo arilo sustituido con alquilo o sustituido no 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 butoxi, propoxi y/o etoxi, y r es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2. Un alcohol aromático adecuado que va a usarse en el presente documento es alcohol bencílico. Alcohol aromático alcoxlado adecuado es benciletanol y o bencilpropanol. Otro disolvente adecuado incluye butildiglicol éter, alcohol bencílico, propoxipropoxipropanol (documento EP 0 859 044), éter y diéter, glicol, glicol alcoxlado, C₆-C₁₆-glicol éter, alcohol aromático alcoxlado, alcohol aromático, alcohol ramificado alifático, alcohol ramificado alifático alcoxlado, alcohol C₁-C₅ lineal alcoxlado, alcohol C₁-C₅ lineal, amina, hidrocarburo de alquilo C₈-C₁₄ y cicloalquilo y halohidrocarburo, y mezclas de los mismos.

Perfume

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

Colorante

La composición de limpieza líquida según la presente invención puede estar coloreada. Por consiguiente, puede comprender un colorante o una mezcla de los mismos. Colorantes adecuados para su uso en el presente documento son colorantes estables al ácido. Por "estable al ácido" se indica en el presente documento un compuesto que es química 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 reducir el pH y/o mantener el pH de la composición según la presente invención. La cantidad de material alcalino es de aproximadamente el 0,001 % a aproximadamente el 20 %, preferentemente de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 10 %, y más preferentemente de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 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. Puede usarse en el presente documento cualquier ácido conocido para aquellos expertos en la materia. Normalmente, la composición en el presente documento puede comprender hasta aproximadamente el 20 %, preferentemente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 5 %, incluso más preferentemente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 3 %, en peso de la composición total de un ácido.

Ácidos adecuados están seleccionados del grupo que consiste en un ácido mono- y poli-carboxílico o una mezcla de los mismos; un ácido percarboxílico o una mezcla de los mismos; un ácido carboxílico sustituido o una mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos. Ácidos carboxílicos útiles en el presente documento incluyen ácidos C₁₋₆ lineales o cíclicos que contienen al menos aproximadamente 3 carbonos. La cadena que contiene carbono lineal o cíclica 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.

Ácidos mono- y poli-carboxílicos adecuados están seleccionados 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.

Ácidos percarboxílicos adecuados están seleccionados del grupo que consiste en ácido peracético, ácido percarbónico, ácido perbórico, y mezclas de los mismos.

Ácidos carboxílicos sustituidos adecuados están seleccionados 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.

Ácidos preferidos 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. Ácidos más preferidos 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 incluso más preferido para su uso en el presente documento es el ácido láctico.

Sal

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

Cuando las sales están incluidas, los iones pueden seleccionarse de magnesio, sodio, potasio, calcio y/o magnesio,

y preferentemente de sodio y magnesio, y se añaden como una sal de hidróxido, cloruro, acetato, sulfato, formiato, óxido o nitrato a la composición de la presente invención.

Diamina

- 5 En otra realización preferida, la composición de limpieza líquida de la presente invención comprende una diamina o una mezcla de las mismas como el tampón de pH. La composición preferentemente contendrá de aproximadamente el 0 % a aproximadamente el 15 %, preferentemente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 15 %, preferentemente de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 10 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,25 % a aproximadamente el 6 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 1,5 % en peso de la composición total de al menos una diamina.
- 10 Diaminas orgánicas preferidas son aquellas en las que el 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. Materiales preferidos 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-pentanodiamina (DYTEK EP®) ($pK_1=10,5$; $pK_2=8,9$),
- 15 2-metil-1,5-pentanodiamina (DYTEK A®) ($pK_1=11,2$; $pK_2=10,0$). Otros materiales preferidos incluyen diaminas primarias/primarias con espaciadores de alqueno que oscilan de C_4 a C_8 . En general, se cree que las diaminas primarias se prefieren con respecto a las diaminas secundarias y terciarias. El pK_a se usa en el presente documento del mismo modo que comúnmente es conocido para el experto en la técnica de la química: en una solución toda acuosa a 25 °C y para una fuerza iónica entre valores de aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5 M. Puede obtenerse referencia de la bibliografía, tal como de "Critical Stability Constants: Volumen 2, Amines" por Smith y Martel, Plenum Press, NY y Londres, 1975.
- 20

Quelante

- 25 Se ha encontrado 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 preferida, la composición de la presente invención puede comprender un quelante a un nivel de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 20 %, preferentemente de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 5 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 3 % en peso de la composición total.

- Pueden seleccionarse quelantes adecuados del grupo que consiste en un aminocarboxilato o una mezcla de los mismos; un aminofosfonato o una mezcla de los mismos; un quelante aromático polifuncionalmente sustituido o una
- 30 mezcla de los mismos; y mezclas de los mismos.

- Quelantes preferidos para su uso en el presente documento son los quelantes basados en aminoácidos, y preferentemente ácido glutámico-N,N-diacético (GLDA) y derivados, y/o quelantes basados en fosfonato, y preferentemente ácido dietilentriaminapentametilfosfónico. El GLDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido según la invención, siendo especialmente preferida la sal de tetrasodio del mismo.

- 35 También se prefieren aminocarboxilatos que incluyen etilendiaminatetraacetato, N-hidroxietilendiaminatetraacetato, nitrilo-triacetato, etilendiaminatetrapropionato, trietilentetraaminahexacetato, dietilentriaminapentaacetato, etanoldiglicina; y sales de metal alcalino, amonio y de amonio sustituido de los mismos; y mezclas de los mismos; además de MGDA (ácido metil-glicina-diacético), y sales y derivados del mismo;

- 40 Otros quelantes incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcialmente o completamente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales. Sales preferidas de los compuestos anteriormente mencionados son las sales de amonio y/o de metales alcalinos, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y sales particularmente preferidas son las sales de sodio.

- Ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos aproximadamente dos grupos carboxilo que están en cada caso separados entre sí por, preferentemente, no más de aproximadamente dos átomos de carbono. Policarboxilatos que comprenden dos
- 45 grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de ácido malónico, ácido (etilendioxi)diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, citrato soluble en agua. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, ácido cítrico. Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero de ácido acrílico.
- 50 Se prefieren los policarboxilatos de extremos terminados 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 soluble en agua. Otros policarboxilatos adecuados son oxodisuccinatos, carboximetiloxisuccinato y mezclas de ácido monosuccínico de tartrato y disuccínico de tartrato tal como se describen en el documento US 4.663.071.

- 55 También son adecuados aminofosfonatos para su uso como quelante e incluyen etilendiaminatetraquis(metilenfosfonatos) como DEQUEST. Preferentemente, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

Quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos también son útiles en la composición en el presente documento, tal como se describe en la patente de EE.UU. 3.812.044. Compuestos preferidos de este tipo en forma de ácido son dihidroxidisulfobencenos tales como 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

Hidrótropo

- 5 La composición de limpieza líquida de la presente invención puede comprender opcionalmente un hidrótropo en una cantidad eficaz de manera que la composición sea apropiadamente compatible en agua. La composición de la presente invención normalmente comprende de aproximadamente el 0 % a aproximadamente el 15 % en peso de la composición total de un hidrótropo, o mezclas de los mismos, preferentemente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 %, lo más preferentemente de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 6 %.
- 10 Hidrótropos adecuados para su uso en el presente documento incluyen hidrótropos 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 desvela en la patente de EE.UU. 3.915.903.

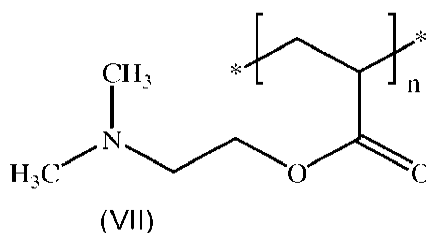
Estabilizador de espumas poliméricas

- 15 La composición de limpieza líquida de la presente invención puede contener opcionalmente un estabilizador de espumas poliméricas. Estos estabilizadores de espumas poliméricas proporcionan amplio volumen de espumas y duración de las espumas de la composición. La composición contiene preferentemente de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 15 %, preferentemente de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 10 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 5 %, en peso de la composición total del intensificador/estabilizador de espumas poliméricas.
- 20

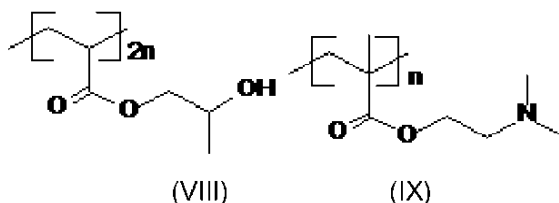
Estos estabilizadores de espumas poliméricas pueden seleccionarse de homopolímeros de un éster de (N,N-dialquilamino)alquilo y un éster de acrilato de (N,N-dialquilamino)alquilo. El peso molecular promedio en peso del intensificador de espumas poliméricas, determinado mediante cromatografía de exclusión molecular convencional, es de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 2.000.000, preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 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 estabilizador de espumas poliméricas puede estar opcionalmente presente en forma de una sal, tanto una sal inorgánica como orgánica, por ejemplo la sal de citrato, sulfato o nitrato de éster de acrilato de (N,N-dialquilamino)alquilo.

25

- 30 Un estabilizador de espumas poliméricas preferido es el éster de acrilato de (N,N-dialquilamino)alquilo, concretamente el éster de acrilato representado por la fórmula (VII):



Otros polímeros de intensificador de espumas preferidos son copolímeros de hidroxipropilacrilato/dimetilaminoetilmetacrilato (copolímero de HPA/DMAM), representado por las fórmulas VIII y IX



- 35 Otra clase preferida de polímeros de intensificador de espumas poliméricas son polímeros celulósicos hidrófobamente modificados 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 hidrófobamente modificados incluyen derivados de éter de celulosa solubles en agua, tales como derivados de celulosa no iónicos y catiónicos.
- 40 Derivados de celulosa preferidos incluyen metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, y mezclas de los mismos.

Ejemplos

Ejemplos de síntesis

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

- 5 La cantidad de restos cuaternizados puede calcularse a partir de la diferencia del número de aminas en la amina no cuaternizada y la amina cuaternizada.

El número de aminas puede determinarse según el procedimiento descrito en DIN 16945.

Ejemplo 1: Síntesis de PEI600 OE 40 con 25 % de cuaternización

a) PEI600 + 1 OE/NH

- 10 En un autoclave de 3,5 l se calentaron 1328,5 g de una polietilenimina 600 (peso molecular promedio M_w de 600) y 66,4 g de agua a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 5 bar. Después de haberse aumentado la temperatura a 120 °C, se añadieron 1359,4 g de óxido de etileno en porciones hasta 7 bar. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se arrastró con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C. La temperatura aumentó a 90-110 °C y la mezcla se deshidrató durante 2 horas a vacío.

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

b) PEI600 + 10 OE/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 potásico a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a vacío de 10 mbar durante 2 h. Después de eliminarse el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 145 °C y se añadieron 3206,7 g de óxido de etileno en porciones hasta 7 bar. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se arrastró con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

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

c) PEI600 + 40 OE/NH

- 30 En un autoclave de 5 l se calentaron 1084,6 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 b) a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a vacío de 10 mbar durante 0,5 h. Después de eliminarse el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 145 °C y se añadieron 2927,6 g de óxido de etileno en porciones hasta 7 bar. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se arrastró con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

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

d) PEI600 + 40 OE/NH, 25 % cuaternizado con sulfato de dimetilo

- 40 En un recipiente de reacción de 2 l se calentaron 1700,0 g del producto del Ejemplo 1 c) a 70-75 °C bajo una corriente de nitrógeno constante. Se añadieron 25,7 g de sulfato de dimetilo en el plazo de 15 min. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h adicionales a 75 °C.

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

Ejemplo 2: Síntesis de PEI600 OE 62 con 25 % de cuaternización

a) PEI600 + 1 OE/NH

- 45 En un autoclave de 3,5 l se calentaron 1328,5 g de una polietilenimina 600 (peso molecular promedio M_w de 600) y 66,4 g de agua a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 5 bar. Después de haberse aumentado la temperatura a 120 °C, se añadieron 1359,4 g de óxido de etileno en porciones hasta 7 bar. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se arrastró con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C. La temperatura aumentó a 90-110 °C y la mezcla se deshidrató durante 2 horas a vacío.

- 50

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

b) PEI600 + 10 OE/NH

5 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 potásico a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a vacío de 10 mbar durante 2 h. Después de eliminarse el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 145 °C y se añadieron 3206,7 g de óxido de etileno en porciones hasta 7 bar. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se arrastró con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

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

c) PEI600 + 62 OE/NH

15 En un autoclave de 3,5 l se calentaron 247,8 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 b) a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a vacío de 10 mbar durante 0,5 h. Después de eliminarse el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 140 °C y se añadieron 1116,3 g de óxido de etileno en porciones hasta 7 bar. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 5 h a 120 °C. La mezcla de reacción se arrastró con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

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

d) PEI600 + 62 OE/NH, 25 % cuaternizado con sulfato de dimetilo

En un recipiente de reacción de 0,25 l se calentaron 120,0 g del producto del Ejemplo 1 c) a 70-75 °C bajo una corriente de nitrógeno constante. Se añadieron 1,26 g de sulfato de dimetilo en el plazo de 15 min. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h adicionales a 75 °C.

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

Ejemplo 3: Síntesis de PEI600 OE 72 con 25 % de cuaternización

a) PEI600 + 72 OE/NH

30 En un autoclave de 3,5 l se calentaron 232,0 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 b) a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a vacío de 10 mbar durante 0,5 h. Después de eliminarse el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 140 °C y se añadieron 1254,5 g de óxido de etileno en porciones hasta 7 bar. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 5 h a 120 °C. La mezcla de reacción se arrastró con nitrógeno y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

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

b) PEI600 + 72 OE/NH, 25 % cuaternizado con sulfato de dimetilo

En un recipiente de reacción de 0,25 l se calentaron 120,0 g del producto del Ejemplo 2 a) a 70-75 °C bajo una corriente de nitrógeno constante. Se añadieron 1,10 g de sulfato de dimetilo en el plazo de 15 min. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h adicionales a 75 °C.

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

Procedimientos de prueba

Determinación del peso molecular:

45 El peso molecular se determina como el peso molecular promedio en peso (M_w) por cromatografía de exclusión molecular (GPC) usando una configuración en serie de las columnas de GPC HEMA Bio linear, 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, (obtenidas de PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Alemania). El eluyente es 1,5 % de ácido fórmico acuoso, el flujo es 1 ml/min, el volumen inyectado es 20 μ l, la concentración de muestra es 1 %. El procedimiento se calibra con un patrón de pululano (MW 342 - 1660000 g/mol, obtenido de PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Alemania).

Procedimiento de uso

En el aspecto del procedimiento de la presente invención, se ponen en contacto platos sucios con una cantidad eficaz, normalmente de aproximadamente 0,5 ml a aproximadamente 20 ml (por cada 25 platos que están tratándose), preferentemente de aproximadamente 3 ml a aproximadamente 10 ml, de la composición de detergente líquido de la presente invención diluida en agua. La cantidad real de composición de detergente líquido usada se basará en el criterio del usuario, y normalmente dependerá de factores tales como la formulación de producto particular de la composición, que incluye la concentración de principios activos en la composición, el número de platos sucios que van a limpiarse, el grado de ensuciamiento de los platos. La formulación de producto particular, a su vez, dependerá de varios factores, tales como el mercado previsto (es decir, EE.UU., Europa, Japón, etc.) para el producto de composición. Ejemplos adecuados pueden observarse más adelante en la Tabla I.

Generalmente, se combinan de aproximadamente 0,01 ml a aproximadamente 150 ml, preferentemente de aproximadamente 3 ml a aproximadamente 40 ml, de una composición de detergente líquido de la invención con de aproximadamente 2000 ml a aproximadamente 20000 ml, más normalmente de aproximadamente 5000 ml a aproximadamente 15000 ml de agua en un fregadero que tiene una capacidad volumétrica en el intervalo de aproximadamente 1000 ml a aproximadamente 20000 ml, más normalmente de aproximadamente 5000 ml a aproximadamente 15000 ml. Los platos sucios se sumergen en el fregadero que contiene las composiciones diluidas así obtenidas, donde el contacto la superficie sucia del plato con una bayeta, esponja, o artículo similar, los limpia. La bayeta, esponja, o artículo similar, puede sumergirse en la mezcla de composición de detergente y agua antes de ponerse en contacto con la superficie del plato, y normalmente se pone en contacto con la superficie del plato durante un periodo de tiempo que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 segundos, aunque el tiempo real variará con cada aplicación y usuario. El poner en contacto la bayeta, esponja, o artículo similar, con la superficie del plato va preferentemente acompañado de un frotado simultáneo de la superficie del plato.

Otro procedimiento de uso comprenderá sumergir los platos sucios en un baño de agua o mantenerlos bajo agua corriente sin ningún detergente lavavajillas líquido. Se pone un dispositivo para absorber detergente lavavajillas líquido, tal como una esponja, directamente en una cantidad separada de composición de lavavajillas líquido no diluida durante un periodo de tiempo que normalmente oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 segundos. El dispositivo absorbente, y por consiguiente la composición de lavavajillas líquido no diluida, se pone entonces en contacto individualmente con la superficie de cada uno de los platos ensuciados para eliminar dicho ensuciamiento. El dispositivo absorbente normalmente se pone en contacto con cada superficie del plato durante un periodo de tiempo que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 segundos, aunque el tiempo real de aplicación dependerá de factores tales como el grado de ensuciamiento del plato. El poner en contacto el dispositivo absorbente con la superficie del plato va preferentemente acompañado de frotado simultáneo.

Procedimiento de prueba del brillo

La formulación que va a probarse se diluye con agua de grifo (dureza del agua: 0,258 kg/m³ (15 gpg), temperatura: 40 °C) con el fin de obtener una solución al 10 % de la formulación original. Esta solución se aplica por una esponja a 3 vasos de agua, que entonces se aclaran durante 10 segundos bajo agua corriente (dureza del agua: 0,258 kg/m³ (15 gpg); temperatura: 40 °C). Los vasos se guardan verticalmente después del aclarado y se dejan secar a temperatura ambiente (20 °C). Después de secarse, los vasos se clasifican visualmente por dos jurados para brillo sobre una escala de 0 a 6 puntos (0 = ausencia completa de rayas/manchas; 6 = rayas/manchas extremadamente malas).

Procedimiento de prueba de la viscosidad

La viscosidad de la composición de la presente invención se mide en un viscosímetro Brookfield modelo N.º LVDVII+ a 20 °C. El husillo usado para estas mediciones es S31 con la velocidad apropiada para medir productos de diferentes viscosidades; por ejemplo, 12 rpm para medir productos de viscosidad superior a 1 Pa·s (1000cps); 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 de aplicación

Ejemplos de lavavajillas a mano

La Tabla 1 muestra una composición de limpieza líquida conocida que se preparó. La composición se preparó para mostrar el beneficio de brillo obtenido en el lavavajillas a mano 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	(% en peso/peso)
Alquiletoxisulfato AE _x S*	16
Óxido de amina	5,0
C ₉₋₁₁ OE 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 sódico	0,8
Agua	el resto
* El número de átomos de carbono en la cadena de alquilo es entre 12 y 13; y x es entre 0,5 y 2. Ethylan 1008® es un tensioactivo no iónico basado en un alcohol primario sintético, comercialmente disponible de AkzoNobel. Lutensol® TO 7 es un tensioactivo no iónico preparado a partir de un iso-alcohol C₁₃ saturado. El disolvente es etanol. El óxido de amina es óxido de dimetilamina de coco. 1 Ácido glutámico-N,N-diacético 2 Ácido pentametilfosfónico de dietilentriamina ** Los Ejemplos pueden tener otros componentes opcionales tales como colorantes, opacificantes, perfumes, conservantes, hidrótrofos, adyuvantes de procesamiento, sales, estabilizadores	

La Tabla 2 muestra una serie de composiciones preparadas y probadas para el brillo. La formulación base para todas las composiciones era la Formulación I de la Tabla 1 anterior. Excepto por la muestra de control (2A), cada una de las composiciones comprendió 0,1 % de una polietilenimina etoxilada que tiene las características especificadas en la tabla. La prueba de brillo se realizó según el procedimiento desvelado anteriormente. Todas las composiciones proporcionaron buena limpieza. Las composiciones 2A, 2B, 2C y 2D no proporcionan buen brillo. Las composiciones 2E a 2I proporcionan buenos resultados de brillo.

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

	2A (Contr ol)	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I
% de Formulación I	100 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %
% de PEI	0 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Propiedades de PEI									
- MW del esqueleto de PEI	-	600	600	600	600	600	600	600	600
- Sustitución de OE	-	24	20	30	30	30	50	50	50
- Sustitución de OP	-	16	0	0	0		0	0	0
- % de cuaternización	-	0	8 %	10 %	25 %	50 %	10 %	25 %	50 %
Resultados									
Grado de brillo	4,0	3,0	2,0	2,0	1,2	1,5	1,2	1,0	1,0

La Tabla 3 muestra otra serie de composiciones preparadas y probadas para el brillo. La formulación base para todas las composiciones era la Formulación I de la Tabla 1 anterior. Excepto por la muestra de control (3A), cada una de las composiciones comprendió 0,1 % de una polietilenimina etoxilada que tiene las características

especificadas en la tabla. La prueba de brillo se hizo según el procedimiento desvelado anteriormente. Las composiciones 3B, 3C, 3D y 3E comprenden estructuras de PEI que no suministran un buen resultado de brillo. En cambio, la composición 3F ilustra una realización preferida de la presente invención y es especialmente buena en brillo, que tiene un nivel de etoxilación del 40 % y 27 % de cuaternización.

5 Tabla 3: Beneficio de brillo de la adición de polietileniminas seleccionadas en la composición de limpieza

	3A (Control)	3B	3C	3D	3E	3F
% de Formulación I	100 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %
% de PEI	0 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Propiedades de PEI						
- MW del esqueleto de PEI	-	600	600	600	600	600
- Sustitución de OE*	-	10	10	10	10	40
- Sustitución de OP**	-	16	16	16	16	0
- % de cuaternización	-	24 %	48 %	73 %	90 %	27 %
Resultados						
Grado de brillo	2,7	3,0	2,25	2,5	2,2	1,0
*moles de óxido de etileno por mol de NH						
**moles de óxido de propileno por mol de NH						

La Tabla 4 muestra otra serie de composiciones preparadas y probadas para el brillo. La formulación base para todas las composiciones era la Formulación I de la Tabla 1 anterior. Excepto por la muestra de control (4A), cada una de las composiciones comprendió 0,1 % de una polietilenimina etoxilada que tiene las características especificadas en la tabla. La prueba de brillo se hizo según el procedimiento desvelado anteriormente. Las composiciones 4B y 4C comprenden estructuras de PEI que no suministran un buen resultado de brillo. En cambio, las composiciones 4D - 4K ilustran realizaciones preferidas de la presente invención y son especialmente buenas en brillo.

10

Tabla 4: Beneficio de brillo de la adición de polietileniminas seleccionadas en la composición de limpieza

	4A (Control)	4B	4C	4D	4E	4F	4G	4H	4I	4J	4K
% de Formulación I	100 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %
% de PEI	0 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Propiedades de PEI											
- MW del esqueleto de PEI		600	600	600	600	1800	1800	600	600	1800	1800
- Sustitución de OE*		7	7	62	72	30	50	62	72	30	50
- Sustitución de OP**		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- % de cuaternización		25 %	50 %	27 %	24 %	25 %	26 %	50 %	50 %	50 %	50 %
Resultados											
Grado de brillo	3,6	2,2	2,1	1,5	1,3	1,3	1,5	1,1	1,1	1,3	1,0
*moles de óxido de etileno por mol de NH											
**moles de óxido de propileno por mol de NH											

Ejemplos de composición de detergente lavavajillas a mano

Ejemplos (% en peso/peso)	1	2	3	4	5
Alquiletoxissulfato AE _x S*	28,0	28,0	25,0	27,0	20,0
Óxido de amina	7,0	7,0	7,0	5,0	5,0
C ₉₋₁₁ OE ₈	-	-	-	3,0	5,0
Ethylan 1008®	-	-	3,0	-	-
Lutensol® TO 7	-	-	-	-	5,0
GLDA ¹	-	-	-	-	1,0
DTPMP ²	-	-	-	-	0,5
DTPA ³	-	-	1,0	-	-
MGDA ⁴	-	-	-	1,0	-
Citrato de sodio	-	-	1,0	-	0,5
Disolvente	2,5	2,5	4,0	3,0	2,0
Polipropilenglicol (M _n =2000)	1,0	1,0	0,5	1,0	-
Cloruro sódico	0,5	0,5	1,0	1,0	0,5
PEI alcoxilado cuaternizado según la presente invención	0,1	0,2	0,1	0,1	0,5
Agua	el resto	el resto	el resto	el resto	el resto
Ejemplos (% en peso/peso)	6	7	8	9	
Alquiletoxissulfato AE _x S*	13	16	17	15	
Óxido de amina	4,5	5,5	6,0	5,0	
C ₉₋₁₁ OE ₈	-	2,0	-	5	
Ethylan 1008®	-	2,0	-	-	
Lutensol® TO 7	4	-	5	-	
GLDA ¹	0,7	0,4	0,7	0,7	
DTPMP ²	-	0,3	-	-	
Citrato de sodio	-	-	0,2	-	
Disolvente	2,0	2,0	2,0	1,0	
Polipropilenglicol (M _n =2000)	0,5	0,3	0,5	0,4	
Cloruro sódico	0,5	0,8	0,4	0,5	
PEI alcoxilado cuaternizado según la presente invención	0,1	0,4	0,1	0,2	
Agua	el resto	el resto	el resto	el resto	
Ejemplos (% en peso/peso)	10	11	12	13	
Alquiletoxissulfato AE _x S*	16	29	18	20	
Óxido de amina	5,0	7,0	6,0	6,5	
C ₉₋₁₁ OE ₈	5	-	-	6,5	
Ethylan 1008®		-	-	-	
Lutensol® TO 7		-	-	-	
GLDA ¹	0,7	-	-	1,0	
DTPMP ²		-	-	-	
Citrato de sodio	-	-	2,5	-	
Disolvente	1,3	4,0	-	2,0	
Polipropilenglicol (M _n =2000)	0,5	1,0	1,0	0,4	
Cloruro sódico	0,8	1,5	0,5	0,5	
Agua	el resto	el resto	el resto	el resto	

* El número de átomos de carbono en la cadena de alquilo es entre 12 y 13; y x es entre 0,5 y 2. Ethylan 1008® es un tensioactivo no iónico basado en un alcohol primario sintético, comercialmente disponible de AkzoNobel. Lutensol® TO 7 es un tensioactivo no iónico preparado a partir de un iso-alcohol C₁₃ saturado. El disolvente es etanol. El óxido de amina es óxido de dimetilamina de coco.

1 Ácido glutámico-N,N-diacético

2 Ácido pentametilfosfónico de dietilentriamina

** Los Ejemplos pueden tener otros componentes opcionales tales como colorantes, opacificantes, perfumes, conservantes, hidrótropos, adyuvantes de procesamiento, sales, estabilizadores

Composiciones de ejemplo de limpieza de superficies de duras

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente la presente invención. Las composiciones se preparan combinando los componentes enumerados en las proporciones enumeradas (% en peso a menos que se especifique de otro modo). Los siguientes ejemplos se indican para ejemplificar composiciones usadas en un procedimiento según la presente invención, pero no se usan necesariamente para limitar o definir de otro modo el alcance de la presente invención.

5

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
No iónico									
C9/11 OE 8	6,0	6,0	7,0			6,0	6,0	6,0	6,2
C9/11 OE 5				3,5					
C12/14 OE 21				3,5					
C11 OE 5					7,0				
Aniónico									
NaLAS	2,00	2,25	1,8				1,80	2,25	1,80
NAPS				3,1	3,0	3,0			3,1
AS C12-14									
NaCS									
Co-tensioactivos									
AO C12-14	1,50	1,25	1,50	3,9	2,0		1,50	1,25	1,50
C12-14-Betaina					1,0	3,0			
PEI alcoxilado cuaternizado según la presente invención	0,1	0,3	0,5	0,1	0,2	0,2	0,4	0,05	0,3
Espesantes									
HM-poliacrilato	0,76	0,65	0,75				0,70	0,65	0,65
HM-HEC				0,6	0,8				
Goma X						0,42			
Tampón									
Na ₂ CO ₃	0,77	0,4	0,75	0,1	0,3	0,2	0,75	0,4	0,75
Ácido cítrico	0,046	0,3	0,3	0,75	0,75	0,3	0,3	0,3	0,30
Sosa cáustica	0,46	0,76	0,72	0,5	0,5	0,3	0,65	0,65	0,60
Control de espumas									
Ácido graso	0,40	1,0	1,0	0,20	0,50	0,50	0,40	0,40	1,0
Alcoholes grasos ramificados									
Isofol 12		0,2	0,1	0,2	0,3	0,5			0,1
Isofol 16									
Quelantes									
DTPMP		0,3	0,30			0,2			0,3
DTPA	0,25						0,25	0,25	
GLDA									
Disolventes									
IPA						2,0			
n-BPPP					2,0				
N-BP				4,0	2,0			2,0	
Secundarios y agua	hasta el 100 %	hasta el 100 %	hasta el 100 %	hasta el 100 %	hasta el 100 %	hasta el 100 %	hasta el 100 %	hasta el 100 %	hasta el 100 %
pH	10,6	10,5	10,3	9,5	9,0	10,0	10,3	10,5	10,3

C₉₋₁₁ OE₅ es un tensioactivo no iónico C₉₋₁₁ OE₅ comercialmente disponible de ICI o Shell. C_{12,14} OE₅ es un tensioactivo no iónico C_{12,14} OE₅ comercialmente disponible de Huls, A&W o Hoechst. C₁₁ OE₅ es un tensioactivo no iónico C₁₁ OE₅. C_{12,14} OE₂₁ es un tensioactivo no iónico C₁₂₋₁₄ OE₂₁. NaPS es sulfonato de parafina de sodio comercialmente disponible de Huls o Hoechst. NaLAS es alquilbencenosulfonato lineal de sodio comercialmente

10

disponible de A&W. NaCS es cumenosulfonato de sodio comercialmente disponible de A&W. Isalchem® AS es un tensioactivo de sulfato C₁₂₋₁₃ comercialmente disponible de Sasol Olefins and Surfactants. C₁₂₋₁₄ OA es un tensioactivo de óxido de amina C₁₂₋₁₄. C₁₂₋₁₄-betaína es un tensioactivo de C₁₂₋₁₄-betaína.

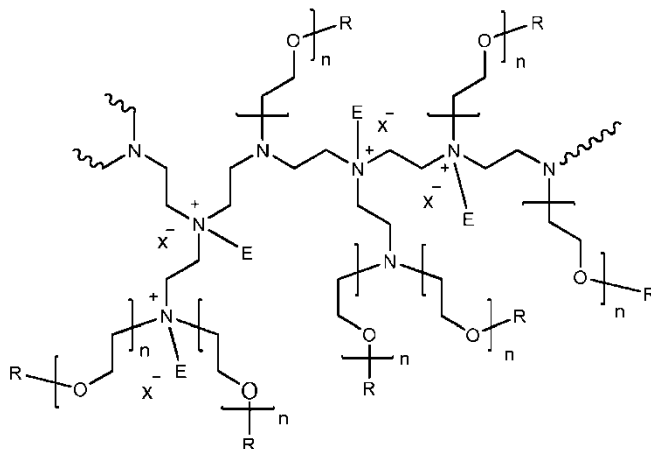
5 DMPEG es un dimetiléter de polietilenglicol. HM-HEC es una cetilhidroxetilcelulosa. Isofol 12® es 2-butiloctanol comercialmente disponible de Condea. Isofol 16® es 2-hexildecanol comercialmente disponible de Condea. n-BP es butoxipropanol normal comercialmente disponible de Dow Chemicals. IPA es isopropanol. n-BPP es butoxipropoxi propanol disponible de Dow Chemicals.

10 Las dimensiones y valores desvelados en el presente documento no deben entenderse como que se limitan estrictamente a los valores numéricos exactos citados. Más bien, a menos que se especifique de otro modo, cada dimensión tal pretende significar tanto el valor citado como un intervalo funcionalmente equivalente que rodea a ese valor. Por ejemplo, una dimensión desvelada como "40 mm" pretende significar "aproximadamente 40 mm".

15 Aunque realizaciones particulares de la presente invención han sido ilustradas y descritas, sería obvio para aquellos expertos en la materia que pueden hacerse diversos otros cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Se pretende, por tanto, cubrir en las reivindicaciones adjuntas todos aquellos cambios y modificaciones que están dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

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



5 en la que n tiene un valor que se encuentra en el intervalo de 40 a 90, R está seleccionado de hidrógeno, un alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos, E representa un resto alquilo C₁-C₁₂, X⁻ representa un contraión soluble en agua adecuado y el grado de cuaternización de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto de polietilenimina se encuentra en el intervalo del 1 % al 50 %.

2. La polietilenimina etoxilada según la reivindicación 1, en la que n tiene un valor que se encuentra en el intervalo de 45 a 80.

10 3. La polietilenimina etoxilada según la reivindicación 1, en la que n tiene un valor que se encuentra en el intervalo de 50 a 80.

4. La polietilenimina etoxilada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el esqueleto de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 400 a 10.000 g/mol.

15 5. El polímero de polialquilenimina etoxilada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el esqueleto de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 400 a 6.000 g/mol.

6. Uso del polímero de polialquilenimina etoxilada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en aplicaciones técnicas químicas, lavado de vehículos, cosmética, fabricación de papel y cartón, industria del cuero y textil.