

LIMPIADOR DE SUPERFICIE DURA DE REDUCCIÓN DE RESIDUO Y MÉTODO PARA DETERMINAR PELÍCULA/VETA

CAMPO DE LA INVENCION

5 La invención se refiere a limpiadores para superficies duras de alta energía que muestran peliculización o veteado reducido cuando el limpiador se seca en la superficie. También se divulga un método mejorado para medir la película/veta.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los limpiadores de superficie dura inevitablemente dejan rastros de residuo de tensoactivos y otros componentes limpiadores junto con cualquier tierra no eliminada. Tras una inspección detallada de la superficie limpiada, en especial superficies de alta energía, como, por ejemplo, vidrio o baldosa cerámica, los residuos son evidentes como una película o vetas. Los tensoactivos no iónicos son particularmente propensos a presentar problemas de película/veta, por lo tanto, tienden a utilizarse solo esporádicamente
15 en limpiadores de superficie dura. Lo anterior es desafortunado dada la amplia variedad de tensoactivos no iónicos disponible.

En un enfoque para reducir la película/veta, se han formulado limpiadores de superficie dura para incluir un hidrótopo, como, por ejemplo, xileno sulfonato de sodio o cumeno de sulfonato de sodio (ver la Patente Estadounidense No. 6,281,178). Además del hidrótopo mejora el rendimiento de la película/veta.
20 Sin embargo, incluso una pequeña cantidad de película/veta puede ser perceptible a simple vista. Asimismo, la cantidad de hidrótopo necesario puede conseguir un beneficio que apenas equivale a la cantidad de activos de tensoactivo no iónico. Debido a que el nivel de activos de la mayoría de los hidrótopos es menor a aproximadamente 50%, es difícil poner en el mercado un solo producto que contenga el tensoactivo no iónico y un hidrótopo.

25 Los polímeros amino funcionales, en especial polietereaminas, por lo regular se utilizan como intermediarios para hacer productos termoestables o termoplásticos. Los grupos aminos primarios de dichos polímeros reaccionan con resinas epoxi, poliisocianato, nitrilos no saturados o ácidos carboxílicos y sus derivados para proporcionar una variedad de productos útiles. Las polietereaminas de JEFFAMINE® de Huntsman están disponibles en varios pesos moleculares, funcionalidades amina y configuraciones y
30 proporciones molares EO/PO. Con algunas excepciones, los polímeros funcionales amina no han sido ampliamente utilizados como componentes de limpiador.

La Publicación Estadounidense No. 2015/0315524 describe detergentes lavavajillas que incluyen polietereaminas hechas a partir de 2,2-disustituido 1,3-propanediol propoxilatos. En comparación con aditivos basados en polietilenimina, se descubrió que las polietereaminas mejoran la habilidad de corta grasa
35 de detergentes que también incluye un tensoactivo aniónico, un tensoactivo de óxido de amina y menos de 2% en peso (con base en cantidades de tensoactivo combinadas) de un tensoactivo no iónico. El rendimiento de la película/veta de dichas composiciones no se evaluó, y la cantidad mínima de tensoactivo

no iónico utilizada es consistente con otras divulgaciones en el estado de la técnica para utilizarse de manera esporádica.

De manera histórica, ha sido retador cuantificar la peliculización de forma separada del veteado dado que la peliculización puede esconder el veteado cuando se limpia una superficie entera. Por lo regular, se utilizan las evaluaciones cualitativas utilizando paneles de jueces experimentados. Algunos métodos de aplicación y eliminación del limpiador son más técnicos en naturaleza, mientras que otros intentan replicar el comportamiento del consumidor. Para algunos ejemplos, ver las Patentes Estadounidenses No. 5,252,245; 5,342,534; 5,362,422; 5,585,342; 5,726,139; 6,281,178; y 6,432,897.

La industria se beneficiará de formas para expandir la utilidad de los tensoactivos no iónicos en limpiadores de superficie dura. Se necesitan limpiadores de superficie dura que pueden tolerar una proporción más alta de tensoactivo no iónico sin sufrir de un rendimiento de película/veta pobre. De forma ideal, una solución para el problema de película/veta podría identificarse como aquel que utiliza productos fácilmente sintetizados o fácilmente disponibles y mejora el rendimiento de la película/veta en un limpiador de superficie dura para una amplia variedad de tensoactivos no iónicos disponibles en el mercado. También es necesario un método mejorado para cuantificar la película/veta, de preferencia uno que pueda generar resultados más consistentes de los disponibles por medio de inspección visual.

SUMARIO DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se refiere a un concentrado con capacidad de dilución para limpiadores de superficie dura con un rendimiento de la película/veta mejorado en superficies de energía alta. El concentrado comprende 25 a 95% en peso de un tensoactivo alcoxilado no iónico y 2 a 30% en peso de un polietereamina, ambos valores de % en peso con base en la cantidad del concentrado. Se incluyen los limpiadores de superficie dura que comprenden agua y el concentrado. Sorprendentemente descubrimos que una proporción relativamente menor de un polietereamina puede resolver los problemas de película/veta que caracteriza los limpiadores de superficie dura formulados con tensoactivos alcoxilados no iónicos. La efectividad de polietereaminas para mejorar el rendimiento de la película/veta de limpiadores de superficie dura formulados con tensoactivos alcoxilados no iónicos excede con creces los beneficios disponibles a partir de las mejoras conocidas, como, por ejemplo, el uso de hidrótopos.

En otro aspecto, la invención incluye un concentrado con capacidad de dilución para limpiadores de superficie dura con un rendimiento de la película/veta mejorado en superficies de energía alta. Este concentrado comprende 1 a 99% en peso de un hidrófobo amina funcional y 1 a 99% en peso de uno o más tensoactivos auxiliares, con ambos valores de % en peso con base en la cantidad del concentrado con capacidad de dilución. Se incluyen los limpiadores de superficie dura que comprenden agua y el concentrado. En dicho aspecto, el componente alcoxilado se incluye al hidrófobo amino funcional en lugar de ser dos componentes separados tal y como se describió anteriormente.

En aún otro aspecto, la invención incluye un concentrado con capacidad de dilución para limpiadores de superficie dura con un rendimiento de la película/veta mejorado en superficies de energía

alta. Este concentrado comprende 25 a 95% en peso de un tensoactivo alcoxilado no iónico y 2 a 30% en peso de un ácido láctico, con ambos valores de % en peso con base en la cantidad del concentrado con capacidad de dilución. Se incluyen los limpiadores de superficie dura que comprenden agua y el concentrado. El ácido láctico proporciona propiedades desinfectantes deseadas y rendimiento de la película/veta mejorado cuando se utiliza en formulaciones que contienen polieteteramina antes descritas. Asimismo, sorprendentemente descubrimos que el ácido láctico puede mejorar el rendimiento de la película/veta incluso en la ausencia de una polieteteramina.

En otros aspectos, la invención incluye métodos para mejorar el rendimiento de la película/veta en superficies de energía alta de un limpiador de superficie dura que comprende un tensoactivo alcoxilado no iónico. Dichos métodos comprenden la formulación del limpiador para contener un polieteteramina o ácido láctico en una cantidad efectiva para mejorar el rendimiento de la película/veta del limpiador por al menos 10% en comparación con el rendimiento de la película/veta obtenido a partir del limpiador en ausencia de la polieteteramina.

La invención incluye un método para medir las propiedades de película/veta de una muestra de limpiadores de superficie dura. Primero, una o más gotas de una muestra se aplica al borde de una superficie dura, de preferencia una superficie de energía alta. Se crean carriles distintos, uniformes tratados y no tratados al correr las gotas a lo largo de la superficie. Después de que la superficie se seca, se ilumina en o aproximadamente el ángulo Brewster para optimizar la detección de la película/veta. Posteriormente, la superficie se procesa en imágenes digitales y el tramo de desviación de brillo entre el carril tratado y el carril no tratado se determina para calcular un valor de película/veta combinado para la muestra de limpiador. El método mejora las técnicas visuales previas con datos cuantitativos y reproducibles que combinan la información de película y veta en un solo valor.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En algunos aspectos, los concentrados con capacidad de dilución de la invención comprenden un tensoactivo alcoxilado no iónico y un polieteteramina.

Tensoactivo alcoxilado no iónico

Los limpiadores de superficie dura incluyen un tensoactivo alcoxilado no iónico. Los tensoactivos adecuados de este tipo son al menos parcialmente solubles en agua y puede ser muy solubles en agua. Alcoxilado se refiere a unidades de óxido de alquileño, las cuales pueden ser unidades de óxido de etileno o combinaciones de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno u otros óxidos de alquileño. En aspecto preferidos, al menos el 50%, al menos 70%, al menos 90% o al menos 100% de las unidades óxido de alquileño en el tensoactivo alcoxilado no iónico son de óxido de etileno.

Los tensoactivos alcoxilados no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de amida grasa, alcoxilatos de amina grasa, ésteres de carbohidrato alcoxilado, alcanolamidas alcoxiladas, aceites alcoxilados, alcoxilatos de siloxano y, entre otros, combinaciones de los mismos. En algunos aspectos, el tensoactivo alcoxilado no iónico se selecciona a

partir de alcoxilatos de alcohol C₈-C₁₄ ramificados o lineales, copolímeros en bloque EO-PO, amidas grasas alcoxladas, aceites alcoxlados, ésteres de carbohidrato alcoxlado, alcoxilatos de siloxano y mezclas de los mismos.

Las clases preferidas incluyen etoxilatos de alcohol C₈-C₁₄, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de amida grasa, etoxilatos de amina grasa, ésteres de carbohidrato etoxilado, alcanolamidas etoxiladas, aceites etoxilados, etoxilatos de siloxano y, entre otros, combinaciones de los mismos. Las composiciones etoxiladas preferidas tienen un promedio de 1 a 20, de preferencia 2 a 10 o 2 a 5 unidades de oxietileno por molécula.

Muchos tensoactivos alcoxlados no iónicos adecuados están disponibles en el mercado. Los etoxilatos de alcohol y los etoxilatos de alquilfenol incluyen aquellos disponibles de Stepan Company bajo las marcas BIO-SOFT[®], MAKON[®], y POLYSTEP[®], como, por ejemplo, BIO-SOFT[®] N1-3, BIO-SOFT[®] N1-5, BIO-SOFT[®] N1-7, BIO-SOFT[®] N1-9, BIO-SOFT[®] N23-3, BIO-SOFT[®] N23-6.5, BIO-SOFT[®] N25-3, BIO-SOFT[®] N25-7, BIO-SOFT[®] N25-9, BIO-SOFT[®] N91-2.5, BIO-SOFT[®] N91-6, BIO-SOFT[®] N91-8, BIO-SOFT[®] E-678, BIO-SOFT[®] E-690, BIO-SOFT[®] ET-650, MAKON[®] 4, MAKON[®] 6, MAKON[®] 8, MAKON[®] 10, MAKON[®] 12, MAKON[®] OP-9, MAKON[®] NF-12, MAKON[®] NF-5, MAKON[®] DA-4, MAKON[®] DA-6, MAKON[®] DA-9, MAKON[®] TD-3, MAKON[®] TD-6, MAKON[®] TD-9, MAKON[®] TSP-16, POLYSTEP[®] F-3, POLYSTEP[®] F-4, POLYSTEP[®] TD-129, POLYSTEP[®] TD-189, entre otras.

Los etoxilatos de alcohol incluyen etoxilados de alcohol secundarios ramificados o lineales, como, por ejemplo, aquellos suministrados por Dow Chemical bajo la marca TERGITOL[®]. Ejemplos incluyen TERGITOL[®] 15-S-3, TERGITOL[®] 15-S-5, TERGITOL[®] 15-S-7, TERGITOL[®] 15-S-9, TERGITOL[®] 15-S-7, TERGITOL[®] 15-S-12, TERGITOL[®] TMN-3, TERGITOL[®] TMN-6, entre otras.

Los etoxilatos de amina adecuados incluyen cocaminas etoxiladas, por ejemplo, TOXIMUL[®] CA-2 y TOXIMUL[®] CA-7.5 de Stepan.

Los ésteres de sorbitol etoxilado incluyen ésteres de sorbitol etoxilado, como, por ejemplo, TOXIMUL[®] SEE-340 y TOXIMUL[®] SEE-341 de Stepan.

Las alcanolamidas etoxiladas incluyen cocamidas PEG y lauramidas PEG, por ejemplo, NINOL[®] C-4, NINOL[®] C-5, y NINOL[®] L-5 de Stepan.

Los aceites etoxilados incluyen aceite de ricino, por ejemplo, TOXIMUL[®] 8240, TOXIMUL[®] 8241, TOXIMUL[®] 8242, STEPANTEX[®] CO-30, STEPANTEX[®] CO-36, y STEPANTEX[®] CO-40 de Stepan.

Los alcoxilatos de siloxano adecuados tienen dos o más unidades de siloxano y una o más cadenas alcoxladas. En algunos aspectos, las cadenas alcoxladas se hacen a partir de unidades EO, unidades PO, o cualquier combinación de las mismas en una configuración en bloque o aleatoria. Los etoxilatos de trisiloxano son una clase preferida de alcoxilatos de siloxano. La preparación de alcoxilatos de siloxano se describe, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses No. 7,872,053; 7,851,581 y 10,188,102, la divulgación de las cuales se incorporan en la presente por medio de referencia.

Los alcoxilatos de siloxano están disponibles en el mercado a partir de Momentive Performance Chemicals, Inc. bajo la marca SILWET[®]. Los ejemplos incluyen SILWET[®] L-77, SILWET[®] L-722, SILWET[®]

Hydro 611, SILWET® L-7200, SILWET® L-7220, SILWET® L-7280, SILWET® L-7600, SILWET® L-7602, SILWET® L-7604, SILWET® L-7607, SILWET® L-7608, SILWET® 806, entre otros.

Se sabe que algunos alcoxilatos de trisiloxano hidrolizan en soluciones acuosas fuera del rango de pH de 6 a 7.5 (ver la Patente Estadounidense No. 7,872,053 at col. 2, ll. 39-42). Cuando ocurre dicha hidrólisis, el alcoxilato de trisiloxano pierde su, en otras circunstancias, extraordinaria capacidad para mojar una superficie. Sorprendentemente descubrimos que dicha reacción de hidrólisis no deseada puede evitarse al utilizar el alcoxilato de siloxano en combinación con una proporción mayor de un tensoactivo no iónico tradicional, como, por ejemplo, un etoxilato de alcohol. Por lo tanto, en algunos aspectos, una menor pe un alcoxilato de siloxano (por ejemplo, 1 a 20% en peso o 5 a 10% en peso con base en solo las cantidades de tensoactivo combinadas) se utiliza en combinación con otro tensoactivo no iónico (80 a 99% en peso o 90 a 95% en peso), como, por ejemplo, un etoxilato de alcohol (ver, p. ej., Ejemplos 65 y 69 a continuación). El etoxilato de alcohol puede micelizar y de ese modo aislar el alcoxilato de siloxano de la hidrólisis que de otra forma ocurriría en una solución acuosa en la presencia de la polietaramina altamente básica (ver la Tabla 13 a continuación).

En general, la cantidad del tensoactivo alcoxilado no iónico utilizado es 25 a 95% en peso con base en la cantidad de concentrados con capacidad de dilución. En algunos aspectos, el tensoactivo alcoxilado no iónico se utiliza en una cantidad dentro del rango de 30 a 90% en peso, o desde 40 hasta 85% en peso con base en la cantidad del concentrado con capacidad de dilución.

Polieteramina

Los concentrados inventivos incluyen una polietaramina. Las polieteraminas adecuadas incluyen al menos un grupo amino primario, secundario o terciario y un grupo de poliéter relativamente hidrófobo. Las polieteraminas adecuadas pueden ser monofuncionales, bifuncional o polifuncional. Las polieteraminas preferidas tienen funcionalidades de amina promedio dentro del rango de 1 a 8, desde 1 hasta 6 o desde 1 hasta 4. En aspectos preferidos, la cadena principal de la polietaramina se compone en su mayoría o completamente de unidades de óxido de propileno, unidades de óxido de butileno y/o unidades recurrentes de un epóxido diferente al óxido de etileno. Una proporción menor de unidades de óxido de etileno puede estar presente siempre que la estructura general sea hidrófoba. La cadena principal de poliéter puede incluir unidades recurrentes de otros monómeros que puede copolimerizarse con epóxidos, p. ej., tetrahidrofurano.

En algunos aspectos, las polieteraminas tienen un peso molecular promedio de hasta 5,000 g/mol, o desde 300 hasta 2,000 g/mol, o desde 300 hasta 1,000 g/mol.

En otros aspectos, la polietaramina tiene al menos 50% de mol, o al menos 80% de mol de unidades de oxipropileno, unidades de oxibutileno, o ambos, con base en las cantidades combinadas de las unidades de oxialquilenos.

En aún otros aspectos, la polietaramina comprende unidades recurrentes de un óxido de alquilenos, un éter glicídico, o combinaciones de los mismos.

Las polieteteraminas adecuadas pueden sintetizarse por medio de métodos conocidos; otros están disponibles en el mercado. Las polieteteraminas disponibles en el mercado incluyen polieteteraminas de JEFFAMINE®, productos de Huntsman. Dichos productos pueden ser monofuncionales, bifuncional o polifuncional. Pueden ser lineales o ramificados y pueden incluir grupos amina primarios, secundarios o terciarios. Los ejemplos incluyen JEFFAMINE® ED-600, JEFFAMINE® ED-900, JEFFAMINE® M-600, JEFFAMINE® M-1000, JEFFAMINE® M-2005, JEFFAMINE® D-400, JEFFAMINE® D-2000, JEFFAMINE® T-403, JEFFAMINE® T-3000, JEFFAMINE® T-5000, JEFFAMINE® XTJ-435, JEFFAMINE® THF-170, entre otros. JEFFAMINE® T-403 es particularmente preferida.

Otras polieteteraminas adecuadas incluyen productos de reacción de etilendiamina con epóxidos, en especial productos que tienen un bloque de oxipropileno en los extremos de la molécula. Los materiales de dicho tipo están disponibles de BASF bajo la marca TETRONIC®. Las composiciones adecuadas tienen una "R" en el número, como, por ejemplo, TETRONIC® 90R4, un producto de reacción de etilendiamina y óxido de etileno que se casquetan con unidades de oxpropileno y tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 7200 g/mol. Otros se han hecho disponibles como TETRONIC® 70R4, TETRONIC® 110R2, TETRONIC® 130R2, y TETRONIC® 150R1.

Las polieteteraminas adecuadas incluyen composiciones hecha al reaccionar un iniciador diol, triol o poliol mayor con uno o más equivalentes de óxido de alquileo por equivalente de hidroxilo, seguido de la aminación para reemplazar grupos hidroxilos libres con grupos amino primarios. Las polieteteraminas adecuadas de dicho tipo se describen, por ejemplo, en WO 2015/144497 y WO 2015/148360 (iniciadores 1,2-diol); Publicaciones Estadounidenses No. 2016/0090561, 2016/0090563 y 2016/0075970 (iniciadores 2,2-dialquil-1,3-propanodiol); WO 2015/148890 (varios iniciadores diol); Publicación Estadounidense No. 2015/0057212 (glicerol o iniciadores 2-alquilglicerol), y WO 2017/200737 (iniciador di- o poliglicerol), las divulgaciones relacionadas con polieteteraminas y su preparación se incorporan en la presente por medio de referencia.

La cantidad de polieteteramina utilizada es 2 a 30% en peso de la cantidad de concentrado con capacidad de dilución. En algunos aspectos, la cantidad de polieteteramina es desde 3 hasta 25% en peso, o desde 5 hasta 20% en peso con base en la cantidad del concentrado con capacidad de dilución.

Las cantidades relativas del tensoactivo alcoxilado no iónico y la polieteteramina dependerán de varios factores conocidos por los expertos en la materia, incluyendo la naturaleza y la cantidad del tensoactivo alcoxilado no iónico y la polieteteramina, la identidad y cantidades de otros tensoactivos, requisitos de la aplicación de uso final; y otros factores.

Componentes opcionales

Los concentrados con capacidad de dilución incluyen opcionalmente hasta 50% en peso, o 0.1 hasta 45% en peso, o 1 hasta 30% en peso con base en la cantidad de concentrado con capacidad de dilución, de un codisolvente, un aditivo, un tensoactivo auxiliar, o una mezcla de los mismos. Los codisolventes, aditivos y tensoactivos auxiliares adecuados se describen de manera adicional a continuación. Los concentrados también pueden contener alguna proporción de agua, como, por ejemplo,

1 a 25% en peso, 2 a 20% en peso, o 5 a 10% en peso con base en la cantidad de concentrado con capacidad de dilución.

Limpiadores de superficie dura

5 Los concentrados con capacidad de dilución normalmente se diluyen con agua para producir limpiadores acuosos de superficie dura. Los limpiadores comprenden los concentrados, agua y posiblemente otros componentes, como, por ejemplo, ajustadores de pH, tintes, fragancias, entre otros. El agua normalmente es un componente mayor de los limpiadores de superficie dura. En aspectos preferidos, los limpiadores comprenden 50 a 99.9% en peso, o 60 a 99% en peso de agua. Un limpiador común multiusos puede comprender 0.1 a 5% en peso, 0.2 a 3% en peso, o 0.5 a 2% en peso del tensoactivo alcoxilado no iónico y hasta 99% en peso de agua. Un limpiador de vidrio regular estaría más diluido y puede comprender 0.01 a 0.5% en peso, 0.02 a 0.3% en peso, o 0.05 a 0.2% en peso del tensoactivo alcoxilado no iónico y hasta 99.9% en peso de agua. Por lo general, la cantidad de agua en un limpiador de superficie dura se encontrará en el rango de 50 hasta 99.9% en peso, o 75 hasta 99.9% en peso, o 90 hasta 99% en peso con base en la cantidad de limpiador de superficie dura.

15 En otro aspecto, la invención incluye otros concentrados con capacidad de dilución para limpiadores de superficie dura con un rendimiento de la película/veta mejorado en superficies de energía alta. En dicho aspecto, los limpiadores comprenden 1 a 99% en peso, o 10 a 90% en peso, de un hidrófobo amino funcional y 1 a 99% en peso o 10 a 90% en peso de uno o más tensoactivos auxiliares. Las cantidades de % en peso se basan en la cantidad del concentrado con capacidad de dilución. Los 20 tensoactivos auxiliares incluyen tensoactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, zwitteriónicos y anfóteros, así como mezclas de los mismos.

En el hidrófobo amino funcional, el componente alcoxilado y amina "se integran" en lugar de ser dos componentes separados tal y como se describió anteriormente. Los hidrófobos amina funcionales adecuados incluyen un grupo amina primario, secundario o terciario ubicado cerca del término de la 25 molécula, y una cola hidrofóbica, de preferencia compuesta de unidades recurrentes de óxidos de alquileo, ésteres glicidílicos o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los hidrófobos amina funcionales de dicho tipo pueden hacerse al reaccionar 2-(N-metilnilino)etanol con 10 a 20 equivalentes, de preferencia aproximadamente 14 equivalentes de óxido de propileno seguido por la reacción con 2 a 10 equivalentes, de preferencia 4, 6 u 8 equivalentes, de óxido de etileno (ver los Ejemplos 59-61 a continuación). De 30 manera interesante, dicho alcoxilato no iónico con muestras de funcionalidad amina, en una molécula, mejoró las propiedades de película/veta en comparación con los tensoactivos alcoxilados no iónicos que no tienen una funcionalidad amina (ver la Tabla 11). En algunos casos, los resultados de película/veta mejoradas compiten con lo que puede conseguirse por medio del uso de una combinación de un tensoactivo alcoxilado no iónico convencional y un aditivo de polieteramina.

35 En algunos aspectos, los concentrados con capacidad de dilución con base en un hidrófobo amina funcional además comprenden un aditivo, un codisolvente (en especial una C₈-C₁₄ N,N-dialquil amida), o una combinación de los mismos. Cualquiera de los concentrados con capacidad de dilución con base en

un hidrófobo amina funcional puede diluirse con agua tal y como se describió anteriormente para producir un limpiador de superficie dura.

En otros aspectos, cualquiera de los concentrados con capacidad de dilución o limpiadores de superficie dura descritos anteriormente pueden incluir una proporción de desinfectante de ácido láctico, de preferencia de ácido láctico de pureza alta (99+%) y, en algunos aspectos, ácido L-láctico. En los limpiadores de superficie dura preferidos, la cantidad de ácido láctico de preferencia se encuentra dentro del rango de 0.01 a 10% en peso, o desde 0.1 a 5% en peso, o desde 1 hasta 3 % en peso con base en la cantidad del limpiador de superficie dura (ver la Tabla 7, Ej. 39).

En aún otros aspectos, la invención se refiere a un concentrado con capacidad de dilución que comprende 25 a 95% en peso, o 30 a 90% en peso de un tensoactivo alcoxilado no iónico y 2 a 30% en peso, o 3 a 20% en peso de ácido láctico, de preferencia ácido L-láctico. El tensoactivo alcoxilado no iónico se selecciona a partir de alcoxilatos de alcohol C₈-C₁₄, copolímeros en bloque EO-PO, amidas grasas alcoxiladas, aceites alcoxilados, ésteres de carbohidrato alcoxilado, alcoxilatos de siloxano y mezclas de los mismos. De manera opcional, dichos concentrados con capacidad de dilución comprenden hasta 50% en peso, o 0.1 a 30% en peso de codisolvente, un aditivo, un tensoactivo auxiliar o una mezcla de los mismos, donde los valores de % en peso se basan en la cantidad del concentrado con capacidad de dilución. Por lo tanto, en dicho aspecto, no hay necesidad de una polieteramina o un polímero amina funcional. Sorprendentemente, descubrimos que solo el ácido láctico es efectivo para mejorar el rendimiento de la película/veta en superficies de energía alta de limpiadores acuosas de superficie dura que comprenden un tensoactivo alcoxilado no iónico (ver la Tabla 7, Ejemplo 40). Los concentrados con capacidad de dilución basados en ácido láctico pueden diluirse con agua tal y como se describió anteriormente para producir un limpiador de superficie dura.

En algunos aspectos, los concentrados con capacidad de dilución o los limpiadores de superficie dura incluyen un aditivo o agente quelante. Los aditivos o agentes quelantes adecuados incluyen, por ejemplo, ácido cítrico, sales de citrato, carbonato de sodio, EDTA, sal de trisodio de ácido metilglicinediacético (TRILON[®]M, producto de BASF), ácido L-glutámico, ácido N,N-diacético, sal de tetrasodio ("GLDA-NA₄" disponible como agente quelante DISSOLVINE[®] GL, producto de AkzoNobel), entre otros. Tal y como se muestra en la Tabla 8, los aditivos o agentes quelantes pueden impartir de manera adversa a las propiedades de película/veta, aunque en muchos casos, al incluir un polieteramina puede mitigar dicho efecto. Los resultados con agente quelante ubicuo EDTA (Ejemplo 46) son particularmente notable.

En algunos aspectos, los concentrados con capacidad de dilución o limpiadores inventivos de superficie dura tienen un pH dentro del rango de 2 a 10, de preferencia desde 3 hasta 9. En algunos aspectos, el pH no está ajustado y refleja el nivel y tipo de polieteramina utilizada. Las composiciones no ajustadas que contienen las polieteraminas comúnmente tiene un valor de pH de aproximadamente 10. En otros aspectos, el pH del concentrado con capacidad de dilución o limpiador de superficie dura se ajusta hacia abajo por medio de la adición de un ácido, como, por ejemplo, ácido clorhídrico. El rendimiento de

la película/veta permanece excelente a lo largo de un amplio rango de pH, al menos desde 3.0 hasta 9.0, tal y como se muestra en la Tabla 9, Ejemplos 51-54. Cuando el pH se ajusta mayor a 11 utilizando una base fuerte, como, por ejemplo, monoetanolamina, el rendimiento de la película/veta puede sufrir (Tabla 9, Ejemplo Comparativo 50).

En otros aspectos, la invención se refiere a métodos para mejorar el rendimiento de la película/veta en superficies de energía alta de un limpiador de superficie dura que comprende un tensoactivo alcohilado no iónico. Los métodos comprenden la formulación del limpiador para contener un polietilamina o ácido láctico en una cantidad efectiva para mejorar el rendimiento de la película/veta del limpiador por al menos 10%, o al menos 30%, o al menos 50% en comparación con el rendimiento de la película/veta obtenido a partir del limpiador en ausencia de la polietilamina. El rendimiento de la película/veta se analiza y cuantifica de manera conveniente utilizando el método inventivo descrito con mayor detalle a continuación.

Otros tensoactivos

Los concentrados con capacidad de dilución y los limpiadores de superficie dura pueden incluir un tensoactivo auxiliar, incluyendo tensoactivos aniónicos, tensoactivos anfóteros, tensoactivos zwitteriónicos, tensoactivos catiónicos, otros tensoactivos no iónicos y combinaciones de los mismos.

Tensoactivos Aniónicos

El tensoactivo de limpieza primario de preferencia es un tensoactivo aniónico. Las clases adecuadas de tensoactivos aniónicos incluyen, por ejemplo, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfonatos de olefina, ésteres de alquilo α -sulfonatado (en particular ésteres de metil α -sulfonatado), carboxilatos de alquilo α -sulfonatado, sulfonatos de arilo alquilo, sulfoacetatos, sulfosuccinatos, sulfonatos de alcano y sulfatos de alcohilato alquilfenol, entre otros y mezclas de los mismos.

En particular, tensoactivo aniónicos útiles en la presente incluyen aquellos descritos en McCutcheon's Detergents & Emulsifiers (M.C. Publishing, N. American Ed., 1993); Schwartz et al., Surface Active Agents, Their Chemistry and Technology (New York: Interscience, 1949); y en las Patentes Estadounidenses No. 4,285,841 y 3,919,678, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por medio de referencia.

Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sales (p. ej., sodio, potasio, amonio y sales de amonio sustituidas, como, por ejemplo, sales de mono-, di- y trietanolamina) de sulfato aniónico, sulfonato, carboxilato y tensoactivos de sarcosinato. Otros tensoactivos aniónicos adecuados incluyen isetionatos (p. ej., isetionatos de acilo), N-acilo tauratos, amidas grasas de taurato de metilo, succinato de alquilo, glutamatos, sulfoacetatos y sulfosuccinatos, monoésteres de sulfosuccinato (especialmente monoésteres C_{12} - C_{18} saturados y no saturados), diésteres de sulfosuccinato (especialmente diésteres C_6 - C_{14} saturados y no saturados), y N-acilo sarcosinatos. Ácidos de resina y ácidos de resina hidrogenada también son adecuados, como, por ejemplo, colofonia, colofonia hidrogenada y ácidos de resina y ácidos de resina hidrogenada presentes en o derivados a partir de aceite de sebo.

Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sulfatos de alquilo primarios y secundarios ramificados y lineales, etoxisulfatos de alquilo, sulfatos de glicerol oleílico graso, sulfatos de etoxilato de

fenol alquilo, sulfatos de éter óxido etileno fenol alquilo, los sulfatos de C₅-C₁₇ acilo N--(C₁-C₄ alquilo) y --N-(C₁-C₂ hidroxialquilo) glucamina y sulfatos de alquilpolisacaridos, como, por ejemplo, los sulfatos de alquilpoliglucosida. Los sulfatos de alquilo preferidos incluyen C₈-C₂₂, con mayor preferencia C₈-C₁₆, sulfatos de alquilo. Los etoxisulfatos de alquilo preferidos con C₈-C₂₂, con mayor preferencia C₈-C₁₆, sulfatos de alquilo que se han etoxilado con desde 0.5 a 30, con mayor preferencia desde 1 a 30 moles de óxido de etileno por molécula.

Otros tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sales de sulfonatos de alquilbenceno lineal C₅-C₂₀, sulfonatos de éster alquilo, sulfonatos de alcano primario o secundario C₆-C₂₂, sulfonatos de olefina C₆-C₂₄, sulfonatos de glicerol alquilo, sulfonatos de glicerol acilo graso, sulfonatos de glicerol oleílico graso y mezclas de los mismos.

Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen C₈-C₂₂, de preferencia C₈-C₁₈, sulfonatos de alquilo y C₈-C₂₂, de preferencia C₁₂-C₁₈, sulfonatos de α-olefina. Los tensoactivos de carboxilato aniónico incluyen carboxilatos etoxi alquilo, tensoactivos policarboxilato polietoxi alquilo y jabones ("carboxilos alquilo"). De preferencia los sulfosuccinatos son sulfosuccinatos C₈-C₂₂, de preferencia sulfosuccinatos de alquilo C₁₀-C₁₆, como, por ejemplo, sulfosuccinato lauril de disodio.

Tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sarcosinatos de la fórmula RCON(R₁)CH₂COOM, en donde R es un grupo alquileo o alquilo lineal o ramificado C₅-C₂₂, R₁ es alquilo C₁-C₄ y M es un ion. Los sarcosinatos preferidos incluyen sarcosinatos metil oleílico y miristil como sales de sodio. Con mayor preferencia, el sarcosinato es un sarcosinato C₁₀-C₁₆.

Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sulfoacetatos de alquilo de la fórmula RO(CO)CH₂SO₃M, en donde R es alquilo C₁₂-C₂₀ y M es un ion, de preferencia sulfoacetato de laurilo y miristilo como sales de sodio.

Muchos tensoactivos aniónicos adecuados están disponibles en el mercado a partir de Stepan Company y son vendidos bajo las marcas ALPHA-STEP®, BIO-SOFT®, BIO-TERGE®, CEDEPAL®, NACCONOL®, NINATE®, POLYSTEP®, STEOL®, STEPANATE®, STEPANPOL®, STEPANTAN® y STEPOSOL®. Para ejemplos adicionales de tensoactivos aniónicos adecuados, ver la Patente Estadounidense No. 6,528,070, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por medio de referencia.

Ejemplos adicionales de tensoactivos aniónicos adecuados se describen en la Patente Estadounidense No. 3,929,678; 5,929,022; 6,399,553; 6,489,285; 6,511,953; 6,949,498; y la Publicación de Solicitud de Patente Estadounidense No. 2010/0184855, las divulgaciones que se incorporan en la presente por medio de referencia. No. 2010/ 0184855, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por medio de referencia.

Tensoactivos catiónicos y anfóteros

Los tensoactivos catiónicos adecuados incluyen sales de amina grasa (incluyendo sales diamina o poliamina), sales de amonio cuaternario, sales de etoxilatos de amina grasa, etoxilatos de amina grasa cuaternizada, entre otros y mezclas de los mismos. Los tensoactivos catiónicos útiles se divulgan en

McCutcheon's Detergents & Emulsifiers (M.C. Publishing, N. American Ed., 1993); Schwartz et al., Surface Active Agents, Their Chemistry y Technology (New York: Interscience, 1949) y la Patente Estadounidense No. 3,155,591; 3,929,678; 3,959,461; 4,275,055; y 4,387,090. Los aniones adecuados incluyen halógeno, sulfato, metosulfato, etosulfato, tosilato, acetato, fosfato, nitrato, sulfonato, carboxilato, entre otros.

Las sales de amonio cuaternaria incluyen haluros de alquilo de cadena alquilo-tri-corta de cadena mono-larga, en donde el grupo de alquilo de cadena larga tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono y se deriva a partir de los ácidos grasos de cadena larga, y en donde los grupos de alquilo de cadena corta pueden ser los mismos o diferentes, pero, de preferencia son independientemente metil o etil. Los ejemplos específicos incluyen cloruro de amonio trimetil cetil y cloruro de amonio trimetil lauril. Los tensoactivos catiónicos preferidos incluyen cloruro de amonio octiltrimetil, cloruro de amonio deciltrimetil, bromuro de amonio dodeciltrimetil, cloruro de amonio dodeciltrimetil, entre otros. El cloruro de cetrimonio (cloruro de hexadeciltrimetilamonio) suministrado como AMMONYX® Cetac 30, producto de Stepan Company) es un ejemplo preferido.

Las sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias también son tensoactivos catiónicos adecuados. Los grupos alquilo de dichas sales amina de preferencia tienen desde aproximadamente 12 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono y puede ser sustituidas o no sustituidas. Las sales de amina secundarias y terciarias son preferidas, y las sales de amina terciarias son particularmente preferidas. Las sales de amina adecuadas incluyen las sales de sulfato halógeno, acetato, fosfato, nitrato, citrato, lactato y alquilo. Las sales de, por ejemplo, amina dimetil estearamidopropil, estearamida dietilaminoetil, estearamina dimetil, soyamina dimetil, soyamina, amina miristil, tridecilamina, estearilamina etil, N-sebopropano diamina, estearilamina etoxilatada, cloruro de hidrógeno estearilamina, cloruro de soyamina, formato de estearilamina, N-secopropano diamina dicloruro estearamidopropil dimetilamina citrato, entre otros, son útiles en la presente.

Los tensoactivos catiónicos adecuados incluyen imidazolininas, imidazolininas, imidazolinios y piridinios, entre otros, como, por ejemplo, 2-heptadecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-etanol, 4,5-dihidro-1-(2-hidroxietil)-2-isoheptadecil-1-fenilmetilimidazolium cloruro, y 1-[2-oxo-2-[[2-[(1-oxooctadecil)oxi]etil]-amino]etil] piridinio cloruro. Para más ejemplos, ver las Patentes Estadounidenses No. 6,528,070, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por medio de referencia. Otros tensoactivos catiónicos adecuados incluyen esteraminas cuaternizadas o "esterquats", y tal y como se divulga en la Patente Estadounidense No. 5,939,059, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por medio de referencia. El tensoactivo catiónico puede ser un DMAPA u otro material de amonio cuaternario basado en amidoamina, incluyendo diamidoamina cuaternizada. También puede ser un compuesto di- o poli-cuaternario (p. ej., un diester cuaternizado o una diamidoamina cuaternizada). Los compuestos antimicrobianos, como, por ejemplo, haluros de amonio alquildimetilbencil o sus mezclas con otros compuestos cuaternarios, también son tensoactivos catiónicos adecuados. Un ejemplo es una mezcla de un cloruro de amonio dimetilbencil alquilo y un cloruro de etilbencilamonio dimetil alquilo, disponible en el mercado a partir de Stepan Company como BTC® 2125M.

Tensoactivos anfóteros (o zwitteriónicos) tienen ambos grupos catiónicos y aniónicos en la misma molécula, por lo regular a lo largo de un rango de pH amplio. Los tensoactivos anfóteros adecuados incluyen, por ejemplo, óxidos de amina, betainas, sulfobetainas, entre otros. Los ejemplos específicos incluyen óxido de cocoamidopropilamina, óxido de cetamina, óxido de aluramina, óxido de miristilamina, 5 óxido de estearamina, beatinas de alquilo, cocobetainas y betainas amidopropil (p. ej., beatinas de lauril, beatinas cocoamidopropil, beatinas lauramidopropil), y combinaciones de los mismos.

Muchos tensoactivos catiónicos o anfóteros adecuados están disponibles en el mercado a partir de Stepan Company y son vendidos bajo las marcas AMMONYX®, ACCOSOFT®, AMPHOSOL®, BTC®, STEPANQUAT®, y STEPANTEX®. Para ejemplos adicionales de tensoactivos catiónicos adecuados, ver 10 la Patente Estadounidense No. 6,528,070, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por medio de referencia. Otros tensoactivos adecuados se divulgan en las Patentes Estadounidenses No. 5,814,590, 6,281,178, 6,284,723, 6,605,584, y 6,511,953, las divulgaciones que se refieren a dichos tensoactivos se incorporan en la presente por medio de referencia.

Otros tensoactivos no iónicos como tensoactivos auxiliares

En algunos aspectos, los concentrados con capacidad de dilución o limpiadores de superficie dura 15 pueden incluir un poliglucósido de alquilo ("APG") u otro tensoactivo de polisacárido de alquilo. Dichos tensoactivos pueden, en algunos casos, impartir buenas propiedades de película/veta cuando se utilizan como el único tensoactivo no iónico. Puede ser conveniente para algunas aplicaciones el uso de tanto el tensoactivo alcoxilado no iónico descrito anteriormente como el tensoactivo APG. Los tensoactivos APG 20 adecuados están disponibles a partir de BASF, Kao Chemicals, Huntsman (productos ECOTERIC®), Dow Chemical (productos de serie TRITON® BG o TRITON® CG), y otros suministradores.

Disolventes orgánicos

Un disolvente orgánico (también descrito en la presente como un "codisolvente"), de preferencia, uno soluble en agua se incluye de manera opcional en los concentrados con capacidad de dilución y 25 limpiadores de superficie dura. Los disolventes preferidos incluyen alcoholes, glicoles (p. ej., glicol de propileno, glicol de dipropileno, glicoles de polipropileno), éteres de glicol, ésteres de éter de glicol, amidas, ésteres, entre otros. Los ejemplos incluyen alcoholes C₁-C₆, dioles C₁-C₆, éteres de glicol C₃-C₂₄ y mezclas de los mismos. Los alcoholes adecuados incluyen, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 1-petanol, 1-hexanol, alcohol de amilo y mezclas de los mismos. Los éteres de glicol incluyen, 30 p. ej., éter de etileno glicol n-hexil, éter de etileno glicol n-butil, éter de etileno glicol n-propil, éter propileno glicol metil, éter propileno glicol n-propil, éter propileno glicol tert-butil, éter propileno glicol n-butil, éter dietileno glicol n-butil, éter dipropileno glicol metil, éter de dipropileno glicol n-propil, entre otros, y mezclas de los mismos. Los ésteres de éter de glicol adecuados incluyen, por ejemplo, acetato de éter de metil glicol propileno, acetato de éter n-butilo propilenglicol, entre otros. Los disolventes adecuados están 35 disponibles a partir de Eastman (marca EASTMAN™), Dow Chemical (bajo las marcas DOWANOL®, CARBITOL™, y CELLOSOLV™), LyondellBasell, y otros suministradores. Los disolventes de amida adecuados incluyen N,N-dialquil amidas C₈-C₁₄, saturadas y no saturadas, de preferencia N,N-dimetil

amida C₁₀-C₁₂ saturadas y no saturadas, como, por ejemplo, HALLCOMID® M-8, HALLCOMID® M-8-10, HALLCOMID® M-10, NINOL® CAA, y STEPOSOL® MET-10U de Stepan.

Cuando se incluyen, los disolventes orgánicos por lo regular se utilizan en una cantidad dentro del rango de 0.1 a 25% en peso, de preferencia, 1 a 10% en peso, y con mayor preferencia 3 a 8% en peso con base en la cantidad de concentrado con capacidad de dilución.

Otros disolventes orgánicos adecuados para su uso en limpiadores de superficie dura se conocen en el estado de la técnica y se han descrito por ejemplo en las Patentes Estadounidenses No. 5,814,590, 6,284,723, 6,399,553, y 6,605,584; y la Publicación de Solicitud de Patente Estadounidense No. 2010/0184855, las divulgaciones que se incorporan en la presente por medio referencia. No. 2010/0184855, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por medio de referencia.

Otros componentes

Los concentrados con capacidad de dilución y limpiadores de superficie dura pueden incluir componentes convencionales adicionales. Por lo regular, los concentrados o limpiadores incluyen uno o más aditivos, como, por ejemplo, aditivos, amortiguadores, ajustadores de pH, abrasivos, electrolitos, agentes blanqueadores, fragancias, tintes, agentes de control espumante, agentes antimicrobianos, espesadores, pigmentos, potenciador de lustre, enzimas, detergentes, codisolventes, dispersantes, polímeros, siliconas, hidrótopos, entre otros.

Método para Determinar Película/Veta

En otro aspecto, la invención se refiere a un método para medir las propiedades de película/veta de una muestra de limpiadores de superficie dura. Una o más gotas de una muestra de limpiador se aplica al borde de una de preferencia una superficie de energía alta. Por "superficie de energía alta", queremos decir vidrio, baldosa cerámica, entre otros. Posteriormente se crean carriles distintos, uniformes tratados y no tratados al correr las gotas a lo largo de la superficie. Una tela no tejida, como, por ejemplo, poliéster de hilatura continua puede utilizarse para dicha etapa. La superficie se seca o se permite secar posteriormente. La superficie seca se ilumina posteriormente en o alrededor del ángulo Brewster (aproximadamente 90 grados de la fuente de luz incidente al detector) para optimizar la detección de película/veta. Es conveniente utilizar el ángulo Brewster como un punto inicial y para hacer ajustes sutiles hasta que se maximice la apariencia de cualquier película/veta. Posteriormente, la superficie iluminada y seca se procesa en imágenes digitales, de preferencia con una cámara digital y configuraciones manuales. Posteriormente, el tramo de la desviación de brillo entre el carril tratado y el carril no tratado se determina para calcular un valor de película/veta combinado para la muestra. El software fácilmente disponible, como, por ejemplo, "tracker.jar" puede utilizarse para cuantificar los resultados. Para los fines de la presente invención, las muestras de control incluyen el tensoactivo alcoxilado no iónico, pero excluyen cualquier polieteramina o ácido láctico añadidos. Sorprendentemente, descubrimos que dicho método proporciona resultados confiables y reproducibles al permitir una comparación directa de un carril no tratado con un carril tratado adyacente uniformemente revestido con cualquier residuo del limpiador de superficie dura. Al combinar la información de película y veta en un solo valor cuantificable que puede registrarse de manera

digital se superan las limitaciones de los resultados más subjetivos que pueden obtenerse por medio de una inspección visual de miembros expertos.

Los siguientes ejemplos solo ilustran la invención; el experto en la materia reconocerá muchas variaciones que se encuentran dentro del espíritu de la invención y el alcance de las reivindicaciones.

5 Concentrado con capacidad de dilución

Un concentrado con capacidad de dilución se prepara al combinar BIO-SOFT® N91-6 (80% en peso) con JEFFAMINE® T-403 (20% en peso). Otros concentrados adecuados se preparan al combinar un tensoactivo alcoxilado no iónico tal y como se describe en la presente o en las siguientes tablas (25 a 95% en peso, por lo regular 80 a 95% en peso) con una polietereamina tal y como se describe en la presente o en las siguientes tablas (2 a 30% en peso, por lo regular 5 a 20% en peso). De manera opcional los concentrados incluyen hasta 50% en peso de un codisolvente, un aditivo, un tensoactivo auxiliar o una mezcla de los mismos.

Limpiadores de superficie dura

Los limpiadores de superficie dura adecuados se producen al diluir los concentrados descritos anteriormente con agua. Los limpiadores preferidos comprenden 50 a 99.9% en peso de agua (con base en la cantidad del limpiador). En los siguientes ejemplos, los concentrados por lo regular se diluyen con agua hasta 1.0% en peso de activos. Otras formulaciones adecuadas pueden contener tan poco como 0.01% en peso de activos hasta 0.1% en peso de activos dependiendo del uso pretendido.

Método para Determinar Película/Veta

20 Tres baldosas de cerámica negras (10.16 cm x 10.16 cm (4" x 4")) se limpian de cualquier residuo utilizando agua desionizada seguida de una solución de alcohol isopropílico de dilución y ácido acético. Los productos de prueba se aplican en gotas de 3-5 a lo largo del borde de cada baldosa seca utilizando una pipeta desechable. Después de que las manchas se han aplicado a las tres baldosas, una toalla de poliéster de hilatura continua y doblada se utiliza para jalar las manchas en un movimiento uniforme a lo largo de cada baldosa para crear carriles distintos. Una superficie fresca de la toalla se utiliza para cada baldosa sucesiva. Después de 15 minutos de tiempo de secado, se toma la imagen de cada baldosa utilizando una cámara digital. La cámara se posiciona de forma que vea la baldosa desde arriba y al lado en un ángulo de 45°. La iluminación del cuarto se ubica en un ángulo de 45° en el lado opuesto de la baldosa de forma que el ángulo de la fuente de luz a la cámara es aproximadamente 90°, conocido como el ángulo Brewster. Las mismas configuraciones de cámara manuales (el tiempo de exposición, iso, apertura y tamaño de archivo) se utilizan para cada imagen. Para un ajuste sutil, la baldosa se posiciona de forma que la reflexión directa de la luz se encuentre justo fuera de la baldosa, lo cual permite una detección y cuantificación de película/veta. Las imágenes se analizan utilizando "tracker.jar", el cual es un software de código abierto (Prof. Doug Brown, Cabrillo College, CA), para obtener una medición del tramo máximo al mínimo de la desviación de brillo a lo largo de los carriles de producto seco y las zonas no tratadas entre los mismos. Las ejecuciones triplicadas se promedian y reportan. Los números más bajos reflejan un menor grado de película/veta. Para las pruebas en baldosas de cerámica, la desviación de brillo

max-min promedio para los mismos productos de prueba por lo regular se encuentran en el rango de 10-80 con una desviación estándar promedio general de 3.7. Valores de 10-20 se consideran excelentes.

Tabla 1. Resultados de Película/Veta:

BIO-SOFT® N91-6 y Polieteraminas

Ej.		Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	16.4	
control	Únicamente BIO-SOFT® N91-6	40.3	
	Producto BIO-SOFT® N91-6 + JEFFAMINE®**:		
1	ED-600	37.4	7.2
2	ED-900	34.8	14
3	M-600	34.9	13
4	M-1000	28.2	30
5	M-2005	22.5	44
6	D-400	20.0	50
7	D-2000	21.1	48
8	T-403	26.0	35
9	T-3000	30.6	24
10	T-5000	28.5	29
11	XTJ-435	29.5	27
12	THF-170	20.3	50
C13	D-230	57.9	(-44)
C14	EDR-148	81.4	(-100)
*Promedio de al menos 3 experimentos. ** polieteraminas JEFFAMINE® son productos de Huntsman. Todos los ejemplos probados en 1.0% en peso de activos (0.05% en peso de polieteteramina, 0.95% en peso BIO-SOFT® N91-6).			

Tal y como se muestra en la Tabla 1, una amplia variedad de polieteraminas JEFFAMINE® disponible en el mercado, cuando se utilizan como una mezcla de 5:95 p/p con BIO-SOFT® N91-6, proporciona una mejora sustancial en las propiedades de película/veta de un limpiador de superficie dura

cuando se compara con la muestra de control que solo utiliza BIO-SOFT® N91-6. El 1.0% en peso de nivel de activos es una concentración relativamente alta diseñada para amplificar y mostrar diferencias en el rendimiento entre las polieteteraminas.

Las Tablas 2 y 12 a continuación muestran que 10% en peso de JEFFAMINE® T-403 reduce las propiedades de película/veta cuando se combina con un amplio rango de clases de tensoactivo alcoxilado no iónico.

Tabla 2. Resultados de Película/Veta:

Varios Alcoxilatos y JEFFAMINE® T-403

Ej.	Alcoxilato	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	10.5	
control	BIO-SOFT® N91-6	41.3	
15	BIO-SOFT® N91-6 + JEFFAMINE® T-403	16.1	61
control	MAKON® DA-6	51.4	
16		16.4	68
		75.6	
17		46.9	38
control	TERGITOL® 15-S-9	46.5	
18	TERGITOL® 15-S-9 + JEFFAMINE® T-403	18.1	61
control	STEPANTEX® CO-36	15.4	
19	STEPANTEX® CO-36 + JEFFAMINE® T-403	10.0	35
control	n-C ₁₂ -C ₁₄ alcohol-5.4 EO-2.0 PO	69.4	
20	n-C ₁₂ -C ₁₄ alcohol-5.4 EO-2.0 PO + JEFFAMINE® T-403	26.4	62
control	NINOL® C-5	35.7	
21	NINOL® C-5 + JEFFAMINE® T-403	15.3	57
control	TOXIMUL® SEE-340	38.2	

22	TOXIMUL® SEE-340 + JEFFAMINE® T-403	25.3	34
control	BIO-SOFT® N1-9 + STEPOSOL® MET-10U**	65.9	
23	BIO-SOFT® N1-9 + STEPOSOL® MET-10U + JEFFAMINE® T-403	22.3	66
control	EXXAL® 9 2PO-6EO-2PO	82.2	
24	EXXAL® 9 2PO-6EO-2PO + JEFFAMINE® T-403	26.8	67
*Promedio de al menos 3 experimentos A menos que se indique lo contrario, todos los ejemplos probados en 1.0% en peso de activos (0.10% en peso JEFFAMINE® T-403, 0.90% en peso de alcoxilato). ** Sin aditivo: 0.72% N1-9, 0.28% MET-10U; con aditivo: 0.65% N1-9, 0.25% MET-10U, 0.10% T-403			

Tabla 3. Resultados de Película/Veta: Alcoxilatos y una Polieteteramina con Base de Diglicerol (PEA)			
Ej.	Alcoxilato	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	14.1	
control	BIO-SOFT® N91-6	33.8	
25	BIO-SOFT® N91-6 + JEFFAMINE® T-403	14.2	58
26	BIO-SOFT® N91-6 + PEA	16.5	51
control	NINOL® C-5	27.1	
27	NINOL® C-5 + PEA	16.0	41
control	MAKON® NF 61-L	23.7	
28	MAKON® NF 61-L + PEA	18.2	23
*Promedio de al menos 3 experimentos PEA es una polieteteramina con base de óxido butileno, diglicerol iniciado, 730 g/mol. Todos los ejemplos probados en 1.0% en peso de activos (0.10% en peso de polieteteramina, 0.90% en peso de alcoxilato).			

Tabla 4. Resultados de Película/Veta:
 BIO-SOFT® N91-6 y JEFFAMINE® T-403
 Efecto de Cantidad de Polietaramina

Ej.	BIO-SOFT® N91-6 + JEFFAMINE® T-403	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	14.1	
control	100% BIO-SOFT® N91-6	33.8	
29	99% BIO-SOFT® N91-6 + 1% T-403	25.9	23
30	95% BIO-SOFT® N91-6 + 5% T-403	21.6	36
31	90% BIO-SOFT® N91-6 + 10% T-403	13.9	59
32	80% BIO-SOFT® N91-6 + 20% T-403	14.4	57
*Promedio de al menos 3 experimentos Todos los ejemplos probados en 1.0% en peso de activos.			

Tabla 3 muestra que 10% en peso de polietaramina con base de óxido de butileno, diglicerol iniciado (PEA) proporciona buenos resultados de película/veta con varios tensoactivos alcoxilados no iónicos diferentes.

La Tabla 4 muestra que tan poco como 1.0% en peso de JEFFAMINE® T-403 proporciona una mejora significativa en propiedades de película/veta de un limpiador de superficie dura formulado con BIO-SOFT® N91-6, un tensoactivo de etoxilato de alcohol común.

Tabla 5. Resultados de Película/Veta:

BIO-SOFT® N1-9 con Polietilaminas v. Polietilenimina (PEI)

Ej.	Alcoxilato	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	10.4	
control	BIO-SOFT® N1-9	56.0	
33	BIO-SOFT® N1-9 + 0.15% JEFFAMINE® T-403	13.3	76
34	BIO-SOFT® N1-9 + 0.10% JEFFAMINE® M-2005	37.8	33
C35	BIO-SOFT® N1-9 + 0.10% de polietilenimina	66.8	(-19)

*Promedio de al menos 3 experimentos

Todos los ejemplos probados en 1.0% en peso de activos.

Tabla 6. Resultados de Película/Veta:

BIO-SOFT® N1-9 y Dietilenetriamina (DETA)

Ej.	Alcoxilato	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	14.0	
control	BIO-SOFT® N1-9, 1.0%	44.7	
C36	BIO-SOFT® N1-9, 0.90% + 0.10% de dietilenetriamina	66.8	(-49)

*Promedio de al menos 3 experimentos

Las Tablas 5 y 6 muestran, respectivamente que un polietilenimina o dietilenetriamina, a pesar de su alta concentración de grupos amina, no mejoran las propiedades de película/veta de limpiadores de superficie dura formulados con tensoactivos alcoxilados no iónicos.

Tabla 7. Resultados de Película/Veta:

MAKON® DA-6 con Polieteteraminas v. Otras Diaminas

Ej.	Alcoxilato	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	10.1	
control	1% MAKON® DA-6	67.2	
37	0.9% MAKON® DA-6 + 0.1% JEFFAMINE® T-403	25.0	63
38	0.9% MAKON® DA-6 + 0.1% TETRONIC® 90R4	48.6	28
39	0.9% MAKON® DA-6 + 0.1% JEFFAMINE® T-403 + 2% de ácido láctico	21.3	68
40	1% MAKON® DA-6 + 2% de ácido L-láctico	29.6	56
C41	0.9% MAKON® DA-6 + 0.1% 1,6-diaminohexano	68.2	(-1.5)
C42	0.9% MAKON® DA-6 + 0.1% 1,12-diaminododecano	64.1	4.6
C43	0.9% MAKON® DA-6 + 0.1% TETRONIC® 701	65.7	2.2

*Promedio de al menos 3 experimentos

Todos los ejemplos probados en 1.0% en peso de activos.

La Tabla 7 muestra varios resultados interesantes. Primero, los productos TETRONIC® (de BASF, los copolímeros en bloque EO/PO empezaron utilizando etilendiamina, trabajaron mejor en la reducción de película/veta cuando los bloques PO se encuentran en el extremo de la molécula (como en el Ej. 38 con TETRONIC® 90R4) en lugar de en el medio (como en el Ej. Comparativo 43 con TETRONIC® 701). Segundo, el ácido láctico puede utilizarse en combinación con un polieteteramina (Ej. 39) para impartir propiedades antimicrobianas a un producto mientras que al mismo tiempo retienen buenas propiedades de película/veta. Tercero, y sorprendentemente, solo el ácido láctico (esto es, sin ninguna polieteteramina)

mejora el rendimiento de la película/veta de un limpiador de superficie dura formulado con un tensoactivo alcoxilado no iónico (Ej. 40).

Tabla 8. Resultados de Película/Veta:

Efecto de Aditivos: BIO-SOFT® N91-6 y JEFFAMINE® T-403

Ej.	BIO-SOFT® N91-6 + aditivos	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	16.0	
control	ningún aditivo	37.6	
44	JEFFAMINE® T-403	19.7	48
control	Na ₂ CO ₃	103	
45	Na ₂ CO ₃ + JEFFAMINE® T-403	61.1	41
control	EDTA	84.2	
46	EDTA + JEFFAMINE® T-403	19.8	76
control	citrato	57.0	
47	citrato + JEFFAMINE® T-403	37.2	35
control	TRILON® M	91.0	
48	TRILON® M + JEFFAMINE® T-403	30.2	67
control	ácido cítrico	62.1	
49	ácido cítrico + JEFFAMINE® T-403	64.5	(-3.9)
*Promedio de al menos 3 experimentos. Líquido TRILON® M, producto de BASF Todos los ejemplos probados en 1.0% en peso de activos (0.90% BIO-SOFT® N91-6 + 0.10% JEFFAMINE® T-403).			

Tal y como se analizó anteriormente, la Tabla 8 muestra que los aditivos pueden impactar de manera adversa el rendimiento de la película/veta, pero al menos en algunos casos, el efecto negativo

puede compensarse o eliminarse al incluir una polieteramina. Por ejemplo, JEFFAMINE® T-403 completamente negó cualquier impacto adverso de EDTA en el rendimiento de la película/veta (ver el Ej. 46).

La Tabla 9 (a continuación) muestra, también tal y como se percibió anteriormente, que el rendimiento de la película/veta se mejora a lo largo de un amplio rango de pH, excepto en pH 11 y superior, donde la presencia de una base fuerte (monoetanolamina) supera cualquier beneficio del aditivo de polieteramina.

Tabla 9. Resultados de Película/Veta:

Efecto de pH: MAKON® DA-6 y JEFFAMINE® T-403

Ej.	MAKON® DA-6 con o sin JEFFAMINE® T-403 en pH 3 a 11	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	9.7	
control	DA-6, pH 11	49.7	
C50	DA-6 + T-403, pH 11**	62.9	(-27)
control	DA-6, pH 9***	49.1	
51	DA-6 + T-403, pH 9	11.5	77
control	DA-6, pH 7***	66.2	
52	DA-6 + T-403, pH 7	18.1	73
control	DA-6, pH 5***	77.0	
53	DA-6 + T-403, pH 5	17.9	77
control	DA-6, pH 3***	40.4	
54	DA-6 + T-403, pH 3	21.7	46

*Promedio de al menos 3 experimentos. ** Monoetanolamina utilizada para aumentar el pH a 11.0.

*** Ac. Solución HCl (1% o 3%) utilizada para disminuir el pH a 9.0, 7.0, 5.0, o 3.0.

Todos los ejemplos probados en 1.0% en peso de activos (1.0% MAKON® DA-6 o 0.90% MAKON® DA-6 con 0.10% JEFFAMINE® T-403).

La Tabla 10 (a continuación) demuestra que el rendimiento de la película/veta dramáticamente mejorada puede conseguirse al incrementar una pequeña porción de polietaramina a un limpiador de superficie dura completamente formulado, en dicho caso, ya sea limpiador de piso de piedra BONA® o limpiador de piso Armstrong Once 'n Done®.

La Tabla 11 (también a continuación) muestra que la incorporación de una funcionalidad amina a la molécula que tiene una cadena principal hidrofóbica, en particular un poliéter hidrofóbico, puede proporcionar un beneficio similar para las propiedades de película/veta en una sola molécula en lugar de utilizar una mezcla de una polietaramina y un tensoactivo alcoxilado no iónico.

Tabla 10. Resultados de Película/Veta: Adición de Polietaramina a Limpiadores de Piso de Baldosa			
Ej.	Formulación de limpiador	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	11.3	
control	Limpiador de piso de piedra BONA®	22.8	
55	Limpiador de piso de piedra BONA® + 0.02% JEFFAMINE® T-403	13.2	42
blanco	Ningún producto aplicado	13.6	
control	Limpiador de piso Armstrong Once 'n Done®	25.4	
56	Limpiador de piso Armstrong Once 'n Done® + 0.1 % JEFFAMINE® T-403	12.9	49
*Promedio de al menos 3 experimentos			

Tabla 11. Resultados de Película/Veta: Hidrófobo Amino Funcional** v. Alcoxilatos		
Ej.	Alcoxilato	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica
blanco	Ningún producto aplicado	11.4

C57	BIO-SOFT® N1-9, 1%	48.2
C58	MAKON® DA-6, 1%	79.3
59	2-(N-metilanilino)etanol-14PO-4EO, 1%	26.6
60	2-(N-metilanilino)etanol-14PO-6EO, 1%	26.2
61	2-(N-metilanilino)etanol-14PO-8EO, 1%	32.3
*Promedio de al menos 3 experimentos		
** Alcoxilatos no neutralizados		

La Tabla 12 (a continuación) muestra que el tensoactivo no iónico puede ser un alcoxilato siloxano, en particular un etoxilato de siloxano, como, por ejemplo, los alcoxilatos de silano suministrado por Momentive Performance Materials, Inc. bajo la marca SILWET®. La mejora en el rendimiento de la película/veta es particularmente evidente con SILWET® L-77. La formulación del Ejemplo 62 demuestra propiedades de super mojado cuando se aplica a baldosa de vinilo de lujo, la cual es difícil de mojar. La misma formulación también demuestra excelentes propiedades antiempañamiento en vidrio.

Tabla 12. Resultados de Película/Veta: Alcoxilatos de siloxano y JEFFAMINE® T-403			
Ej.	Alcoxilato	Valor de película/veta*, baldosa de cerámica	% de control de v. mejorado
blanco	Ningún producto aplicado	10.3	
control	SILWET® L-77	87.6	
62	SILWET® L-77 + JEFFAMINE® T-403	11.6	87
control	SILWET® Hydro 611	56.3	
63	SILWET® Hydro 611 + JEFFAMINE® T-403	32.4	42
control	SILWET® L-7280	54.3	
64	SILWET® L-7280 + JEFFAMINE® T-403	24.9	54
*Promedio de al menos 3 experimentos			

A menos que se indique lo contrario, todos los ejemplos probados en 1.0% en peso de activos (0.10% en peso JEFFAMINE® T-403, 0.90% en peso de alcoxilato de siloxano SILWET®).

5 EJEMPLO 65

Para demostrar que las combinaciones de alcoxilatos de siloxano y otros tensoactivos no iónicos pueden utilizarse, se prepara un concentrado a partir de MAKON® UD-6 (un etoxilato C₁₁ 6EO ramificado, Stepan Co.) en 80% en peso, SILWET® L-77 (u otros alcoxilatos de siloxano) en 10% en peso, y JEFFAMINE® T-403 en 10% en peso. La dilución del concentrado proporciona soluciones que mojan la baldosa de vinilo de lujo incluso en 0.05% en peso de sólidos.

Se realizaron experimentos adicionales para demostrar el valor de combinación de un etoxilato de alcohol (BIO-SOFT® N25-7, un etoxilato 7EO de alcohol C₁₂-C₁₅) con un alcoxilato de siloxano (SILWET® 77) y una polieteramina (JEFFAMINE® T-403). La formulación del Ejemplo 69 proporciona beneficios de baja película/baja veta mientras que al mismo tiempo mantiene buenas propiedades humectantes y espumantes en su almacenamiento.

Tabla 13: Combinación de Tensoactivos No Iónicos y JEFFAMINE® T-403

Ejemplo	C66	C67	C68	69
	Formulación, % en peso			
SILWET® 77	0.10	0.10	0.10	0.10
JEFFAMINE® T-403	0	0.10	0	0.10
BIO-SOFT® N25-7	0	0	0.90	0.90
agua desionizada	99.90	99.80	99.00	98.90
pH	6-7	10.5-11.5	6-7	10.5-11.5
	Rendimiento			
Espumante, inicial, 25 °C	bueno	razonable	excelente	excelente
Espumante, inicial, 50 °C	bueno	razonable	excelente	excelente
Espumante, 1 semana, 25 °C	bueno	pobre	excelente	excelente
Espumante, 1 semana, 50 °C	bueno	pobre	excelente	excelente
Humectante LVT, inicial	bueno	bueno	bueno	bueno
Humectante LVT, 1 semana	bueno	pobre	bueno	bueno
Baja película/baja veta	no	sí	no	sí
LVT= baldosa de vinilo de lujo; BIO-SOFT® N25-7 es un producto de Stepan.				

Ejemplo Comparativo C66 muestra buenas propiedades espumantes y humectantes, pero carece de las convenientes propiedades de baja película/baja veta. La introducción JEFFAMINE® T-403 (Ejemplo

Comparativo C67) aborda el problema de película/veta, sin embargo, se sacrifican rápidamente el rendimiento espumante y humectante. La combinación de etoxilato de alcohol de exceso con el alcoxilato de siloxano proporciona las propiedades espumantes y humectantes convenientes (Ejemplo Comparativo C68), las cuales se retienen cuando se incluye suficiente JEFFAMINE® T-403 para conseguir el rendimiento de baja película/baja veta deseado (Ejemplo 69). La micelización del alcoxilato de siloxano por medio del etoxilato de alcohol puede aislar el primer tensoactivo no iónico de hidrólisis bajo las condiciones básicas.

Los ejemplos anteriores solo pretenden ser ilustraciones; las siguientes reivindicaciones definen el alcance de la invención.