



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 050**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07113156 .9**

96 Fecha de presentación : **26.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2025743**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Composición limpiadora de superficies duras.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.09.2011**

73 Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**  
**One Procter & Gamble Plaza**  
**Cincinnati, Ohio 45202, US**

72 Inventor/es: **Evers, Marc Francois Theophile;**  
**Mertens, Annick Julia Oscar;**  
**Sarcinelli, Luca;**  
**Scialla, Stefano;**  
**Prat, Evelyne;**  
**Anthony, Olivier;**  
**Labeau, Marie Pierre y**  
**Vuong, Chi-Thanh**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 365 050 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición limpiadora de superficies duras.

5

### CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición para limpiar una superficie dura y un proceso de limpiar una superficie dura con dicha composición. La composición limpiadora para superficies duras de la presente memoria comprende un copolímero específico según se define, a continuación, en la presente memoria.

10

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las composiciones para limpiar superficies duras son bien conocidas en la técnica. Los fabricantes de dichas composiciones limpiadoras para superficies duras están buscando continuamente nuevos componentes que mejoren la eficacia de las composiciones. La presente invención se refiere a un nuevo ingrediente para usar en la limpieza de superficies duras como suelos, baldosas, superficies de trabajo, superficies de cerámica, ventanas, persianas, pantallas, espejos, electrodomésticos, etc.

15

20

En las aplicaciones para limpiar superficies duras, el aspecto resultante de la superficie dura después de la limpieza de la superficie dura es de alta relevancia. Por supuesto, dicha aplicación para limpiar superficies duras no sólo tiene que proporcionar una superficie limpia sino que la superficie dura también no debe mostrar ninguna formación de películas y/o vetas visible. En relación con esto, la superficie dura debería tener un aspecto brillante. Además, dotar a la superficie dura con propiedades que repelen la suciedad, lo que supone la prevención o al menos la reducción de deposición de suciedad después de una operación de limpieza inicial, es una propiedad deseada. Por otra parte, proporcionar una ventaja de limpieza de mantenimiento, en la que se facilita la posterior limpieza de una superficie limpiada inicialmente, es deseable. También existe la necesidad de proporcionar una ventaja de secado rápido en superficies duras inclinadas o verticales.

25

30

Con respecto a las composiciones limpiadoras para superficies duras actualmente marcadas, se ha descubierto que se puede mejorar todavía más la capacidad con respecto a la formación de películas y/o vetas además del brillo de dichas composiciones utilizadas en aplicaciones para limpiar superficies duras. Además, se ha descubierto que también se puede mejorar todavía más la capacidad con respecto al hecho de repeler la suciedad y la limpieza de mantenimiento de dichas composiciones utilizadas en aplicaciones para limpiar superficies duras. Aún es más, se ha descubierto que también se puede mejorar todavía más su capacidad con respecto al secado rápido en superficies duras inclinadas o verticales.

35

Por este motivo, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición limpiadora para superficies duras que presenta una buena capacidad en la formación de películas y/o formación de vetas, una buena capacidad de brillo, una buena capacidad repeliendo la suciedad, una buena capacidad en las ventajas de la limpieza de mantenimiento y/o una buena capacidad de secado rápido en superficies duras inclinadas o verticales.

40

Ahora se ha descubierto que se puede conseguir este objetivo mediante una composición limpiadora para superficies duras como se describe en la presente memoria, además de un proceso de limpiar una superficie dura como se describe en la presente memoria.

45

De forma ventajosa, la composición y el proceso como se describen en la presente memoria proporcionan una buena capacidad limpiadora.

50

Otra ventaja de la presente invención es que la composición y el proceso de la presente invención pueden utilizarse para limpiar superficies duras hechas con diferentes materiales como baldosas de cerámica vidriada y no vidriada, esmalte, acero inoxidable, Inox<sup>®</sup>, Formica<sup>®</sup>, vinilo, vinilo sin cera, linóleo, melamina, vidrio, plástico y madera plastificada.

### SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición limpiadora para superficies duras que comprende un copolímero como se describe, a continuación, en la presente memoria.

55

En una realización alternativa, la presente invención abarca un proceso de limpiar una superficie dura con una composición limpiadora para superficies duras según la presente invención.

En otra realización alternativa, la presente invención también abarca el uso de un copolímero como se describe en la presente memoria en un proceso de limpiar una superficie dura con una composición líquida que comprende dicho copolímero, en el que se consigue una buena capacidad en la formación de películas y/o vetas y/o brillo y/o una buena capacidad de repelencia a la suciedad y/o una buena capacidad de ventaja en la limpieza de mantenimiento y/o una buena capacidad de secado rápido en superficies inclinadas o verticales.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

#### Composición limpiadora para superficies duras

La composición en la presente memoria puede ser una composición líquida o una composición sólida. Las composiciones líquidas incluyen geles, pastas, composiciones líquidas espesadas además de composiciones que tienen una viscosidad similar al agua. Las composiciones sólidas en la presente memoria incluyen polvos, microgránulos, barras, y similares. Además, la composición en la presente memoria también puede ser una composición limpiadora para superficies duras de dosis unitaria como una pastilla o una bolsa soluble en agua que comprende uno o más compartimentos llenos con una composición sólida o líquida o una combinación de las mismas. En una realización preferida según la presente invención, la composición limpiadora de superficie dura en la presente memoria es una composición limpiadora para superficies duras líquida.

Una composición limpiadora para superficies duras líquida preferida en la presente memoria es una composición limpiadora para superficies duras líquida, acuosa y, por lo tanto, comprende preferiblemente agua, más preferiblemente en una cantidad de 50% a 98%, aún más preferiblemente de 75% a 97% y con máxima preferencia de 80% a 97% en peso de la composición total.

La composición limpiadora para superficies duras líquida preferida en la presente memoria tiene una viscosidad de 1 cps o mayor, más preferiblemente de 1 cps a 20.000 cps, y aún más preferiblemente de 1 cps a 500 cps a 20 °C medida con un reómetro CSL<sup>2</sup> 100<sup>®</sup> a 20 °C con un vástago de 4 cm (incremento lineal de 10 dinas/cm<sup>2</sup> a 100 dinas/cm<sup>2</sup> en 2 minutos).

El pH de la composición limpiadora para superficies duras líquida según la presente invención puede ser de forma típica de 0 a 14.

En una realización preferida, el pH de la composición limpiadora para superficies duras líquida en la presente memoria es de 7 a 14, preferiblemente de 7,1 a 14, más preferiblemente de 7,1 a 13, aún más preferiblemente de 7,1 a 12 y con máxima preferencia de 8,0 a 10. De hecho, se ha descubierto sorprendentemente que la capacidad limpiadora de la grasa se ve mejorada todavía más en estos intervalos de pH alcalino a neutro preferidos, preferiblemente intervalos de pH alcalinos. Por tanto, la composición limpiadora para superficies duras líquida en la presente memoria puede también comprender un ácido o base (como se describe, a continuación, en la presente memoria) para ajustar el pH según sea apropiado, preferiblemente una base.

En otra realización preferida, el pH de la composición limpiadora para superficies duras líquida en la presente memoria es de 0 a 7, preferiblemente de 0 a 6,9, más preferiblemente de 1 a 6, aún más preferiblemente de 2 a 5, y con máxima preferencia de pH 3 a 5. De hecho, se ha descubierto sorprendentemente que la capacidad limpiadora, especialmente en la suciedad que contiene depósitos calcáreos, como depósitos calcáreos y/o marcas de agua duras o espuma de jabón grasienta, se mejora todavía más en estos intervalos de pH ácidos a neutrales preferidos, preferiblemente intervalos de pH ácidos. Por tanto, la composición limpiadora para superficies duras líquida en la presente memoria puede también comprender un ácido o base (como se describe, a continuación, en la presente memoria) para ajustar el pH según sea apropiado, preferiblemente un ácido.

En la realización preferida en la presente memoria, en la que la composición limpiadora para superficies duras de la presente memoria es una composición sólida o contiene un componente sólido (como bolsas solubles en agua que contienen al menos un componente sólido), la composición limpiadora para superficies duras sólida de la presente memoria puede también comprender un ácido o base (como se describe, a continuación, en la presente memoria) para ajustar el pH.

Un ácido adecuado de uso en la presente invención es un ácido orgánico y/o inorgánico. Un ácido orgánico preferido de uso en la presente invención tiene un pka de menos de 6. Un ácido orgánico adecuado se selecciona del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido adipico y una mezcla de los mismos. Una mezcla de dichos ácidos es comercializada por BASF bajo la marca registrada Sokalan<sup>®</sup> DCS. Un ácido inorgánico adecuado se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y una mezcla de los mismos.

Un nivel típico de un ácido de este tipo, si está presente, es de 0,01% a 5,0%, preferiblemente de 0,04% a 3,0% y más preferiblemente de 0,05% a 1,5%, en peso de la composición total.

5 Una base adecuada para usar en la presente invención es una base orgánica y/o inorgánica. Las bases adecuadas de uso en la presente invención son los álcalis cáusticos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y/o hidróxido de litio y/o los óxidos de metal alcalino tales como óxidos de sodio y/o potasio o mezclas de los mismos. Una base preferida es un álcali cáustico, más preferiblemente hidróxido sódico y/o hidróxido potásico.

10 Otras bases adecuadas incluyen amoníaco, carbonato amónico,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  y alcanolaminas (como p. ej. monoetanolamina o trietanolamina).

Los niveles típicos de estas bases, si están presentes, son de 0,01% a 5,0%, preferiblemente de 0,05% a 3,0% y más preferiblemente de 0,1% a 0,6%, en peso de la composición total.

15

Proceso de limpieza de una superficie dura

La presente invención abarca un proceso de limpiar una superficie dura con una composición según la presente invención. En una realización preferida, el proceso de limpiar una superficie dura en la presente memoria implica el uso de la composición limpiadora para la superficie dura según la presente invención en forma líquida. El término “en forma líquida” significa en la presente memoria la composición limpiadora para superficies duras líquida (como se describe anteriormente en la presente memoria) o bien en forma pura o en forma diluida (como se verá, a continuación, en la presente memoria) o la composición limpiadora para superficies duras sólida o de dosis unitaria (ambas descritas anteriormente en la presente memoria) en forma disuelta.

25 En una realización preferida dicha superficie dura entra en contacto con la composición limpiadora para superficies duras según la presente invención.

La expresión “superficie dura” significa en la presente memoria cualquier tipo de superficie que de forma típica se encuentra en los hogares como cocinas, cuartos de baño, p. ej., suelos, paredes, baldosas, ventanas, aparadores, fregaderos, duchas, cortinas plastificadas de duchas, lavabos, inodoros, accesorios, dispositivos y similares hechos de diferentes materiales como cerámica, vinilo, vinilo sin cera, linóleo, melamina, vidrio,  $Inox^{\circledR}$ ,  $Formica^{\circledR}$ , cualquier plástico, madera plastificada, metal o cualquier superficie pintada, barnizada o sellada y similares. Entre las superficies duras también se incluyen, aunque no de forma limitativa, los electrodomésticos, incluidos los frigoríficos, los congeladores, las lavadoras de ropa, las secadoras automáticas, los hornos, los microondas, los lavavajillas, etc.

35

Además, las superficies duras en la presente memoria también incluyen las superficies duras de los coches y otros vehículos automóviles.

40

Se entiende que la presente invención no abarca las composiciones limpiadoras para vajillas y, por este motivo, las composiciones limpiadoras para superficies duras en la presente memoria no abarcan composiciones para el lavado de vajillas y el proceso de limpiar superficies duras en la presente memoria no abarca el lavado de vajillas. De hecho, las superficies duras en la presente memoria no abarcan las vajillas.

45

En una realización preferida según la presente invención, la superficie dura que se desea limpiar con el proceso de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en cerámica, vidrio, esmalte, acero inoxidable, superficies cromadas y  $Formica^{\circledR}$ . Preferiblemente, la superficie dura que se desea limpiar con el proceso de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en superficies duras de cuartos de baño preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en cerámica, vidrio, esmalte, acero inoxidable y superficies cromadas.

50

En una realización preferida de la presente invención dicha superficie dura es inclinada o vertical. Las superficies duras inclinadas o verticales incluyen espejos, inodoros, urinarios, desagües, mamparas laterales de bañeras y duchas, tubos de desagüe y similares. Dichas superficies verticales o inclinadas se suelen encontrar en los cuartos de baño.

55

En una realización preferida de la presente invención la composición limpiadora para superficies duras líquida se aplica sobre la superficie que debe ser tratada. La composición puede estar en forma pura o en forma diluida.

La expresión "forma diluida" significa en la presente memoria que dicha composición líquida es diluida por el usuario de forma típica con agua. La composición líquida se diluye antes de ser utilizada en un nivel de dilución típico de 10 a 400 veces su peso de agua, preferiblemente de 10 a 200 y más preferiblemente de 10 a 100. Un nivel de dilución habitualmente recomendado es una dilución al 1,5% de la composición en agua.

La expresión "en forma pura" significa que dicha composición líquida se aplica directamente sobre la superficie que debe ser tratada sin someterla a dilución, es decir, la composición líquida de la presente invención se aplica sobre la superficie dura como se describe en la presente memoria.

En una realización alternativa preferida de la presente invención una composición limpiadora para superficies duras sólida o de dosis unitaria se aplica en la superficie que debe ser tratada. La composición está en forma disuelta.

La expresión "en forma disuelta", significa en la presente memoria que el usuario disuelve, de forma típica en agua, dicha composición limpiadora para superficies duras sólida o de dosis unitaria. La composición limpiadora para superficies duras sólida o de dosis unitaria se disuelve antes de ser utilizada en un nivel de disolución típico de 10 a 400 veces su peso en agua, preferiblemente de 10 a 200 y más preferiblemente de 10 a 100. Un nivel de disolución normalmente recomendado es una disolución a un 1,5% en peso de la composición en agua.

En el proceso en la presente memoria, la composición limpiadora para superficies duras de la presente memoria se aplica en dicha superficie por medios convencionales conocidos por los expertos. De hecho, la composición de la presente memoria se puede aplicar vertiendo o pulverizando dicha composición, preferiblemente en forma líquida, en dicha superficie. En una realización preferida, el proceso de limpiar una superficie dura en la presente memoria incluye las etapas de aplicar, preferiblemente pulverizar, dicha composición limpiadora para superficies duras, preferiblemente en forma líquida, sobre dicha superficie dura, dejar dicha composición limpiadora para superficies duras actuando sobre dicha superficie durante un período de tiempo para permitir actuar a dicha composición, preferiblemente sin aplicar una acción mecánica, y opcionalmente eliminar dicha composición limpiadora para superficies duras, preferiblemente eliminar dicha composición limpiadora para superficies duras aclarando dicha superficie dura con agua y/o limpiar dicha superficie dura con un instrumento apropiado, p. ej., una esponja, un papel, una bayeta o similares.

En una realización muy preferida de la presente invención, la composición limpiadora para superficies duras líquida de la presente memoria se pulveriza en dicha superficie dura. Más preferiblemente, dicha composición limpiadora para superficies duras líquida se pulveriza en forma pura sobre dicha superficie dura.

En otro proceso preferido de limpiar una superficie dura según la presente invención, dicha composición limpiadora para superficies duras se aplica sobre dicha superficie en forma diluida sin aclarar la superficie dura después de la aplicación para obtener una buena capacidad de eliminación de suciedad/manchas.

De forma alternativa, la composición limpiadora para superficies duras en la presente memoria se puede aplicar utilizando un utensilio apropiado, como una mopa o un paño, empapado en la composición diluida en la presente memoria. Además, una vez que se aplica sobre dicha superficie dicha composición se puede agitar sobre dicha superficie utilizando un utensilio apropiado. De hecho, dicha superficie se puede limpiar utilizando una mopa o un paño. Durante dicha operación de limpieza es posible que se capturen partes de la composición en la presente memoria en el utensilio limpiador, si lo hay, (preferiblemente en combinación con la suciedad presente inicialmente en la superficie) y se transfieran a un cubo u otro recipiente adecuado (al estrujar la mopa o el paño), otra parte de la composición quedará en la superficie después de la operación de limpieza. De hecho, la composición queda, preferiblemente al menos parcialmente, en dicha superficie al final de dicho proceso de limpiar dicha superficie dura, más preferiblemente queda en dicha superficie hasta la siguiente operación de limpieza y todavía más preferiblemente al menos queda parcialmente en dicha superficie hasta la siguiente operación de limpieza. En una realización preferida en la presente memoria el proceso de limpiar una superficie dura según la presente invención, la composición se aplica sobre dicha superficie en forma diluida sin aclarar dicha superficie dura después de la aplicación. De hecho, la composición (al menos parcialmente) se deja secar en dicha superficie dura. Sin embargo, la superficie dura limpiada con el proceso según la presente invención se puede aclarar eventualmente durante un proceso de limpieza posterior. Además, debido al uso normal de las superficies duras limpiadas mediante los procesos descritos en la presente memoria, dichas superficies duras se pueden humedecer eventualmente, por ejemplo, derramando agua u otros líquidos sobre dichas superficies. Dichos procesos de limpieza posteriores o la humectación accidental de la superficie dura no se debe considerar como un aclarado de la superficie dentro del significado de la presente invención. Además, la retirada de partes de la composición aplicadas sobre la superficie

dura durante la limpieza, p. ej., mediante el estrujamiento de la composición manchada para expulsarla de la mopa o paño no se deben considerar como un aclarado de la superficie dentro del significado de la presente invención

5 El término "aclarado", significa en la presente memoria contactar la superficie dura limpiada con el proceso según la presente invención con cantidades sustanciales del disolvente apropiado, de forma típica agua, directamente después de la etapa de aplicar la composición líquida en la presente memoria sobre dicha superficie dura. La expresión "cantidades sustanciales", significa en la presente memoria entre 0,01 litros y 1 litro de agua por m<sup>2</sup> de superficie dura, más preferiblemente entre 0,1 litros y 1 litro de agua por m<sup>2</sup> de superficie dura.

10 Las superficies duras que deben ser tratadas pueden estar manchadas con diferentes tipos de suciedad, p. ej., suciedad grasienta (p. ej., espuma de jabón grasienta, grasa corporal, grasa de cocina o residuos de alimentos quemados/pegajosos que de forma típica se encuentran en una cocina y similares), suciedad grasienta en forma de partículas o las denominadas "manchas que contienen cal". La expresión "manchas que contienen cal" significa en la presente memoria cualquier mancha puramente calcárea, es decir, cualquier mancha compuesta  
15 prácticamente por depósitos minerales, así como manchas que contienen cal, es decir, manchas que contienen no sólo depósitos minerales como carbonato de calcio y/o magnesio sino también espuma de jabón (p. ej., estearato de calcio) y otras grasas (p. ej. grasa corporal).

20 En una realización alternativa en la presente memoria, la composición limpiadora para superficies duras líquida de la presente memoria se impregna en un sustrato, preferiblemente un sustrato de material no tejido, para formar una toallita limpiadora de la superficie dura prehumedecida. De hecho, el proceso de limpiar una superficie dura según la presente invención comprende preferiblemente las etapas de contactar una toallita limpiadora de la superficie dura prehumedecida que comprende la composición limpiadora para superficies duras líquida en la presente memoria impregnada en un sustrato con dicha superficie dura y más preferiblemente limpiar dicha  
25 superficie dura con dicha toallita.

### Copolímero

#### Definiciones

30 La expresión "un grupo sulfobetáinico" significa en la presente memoria un grupo que comprende un grupo aniónico y un grupo catiónico, en el que al menos uno de los grupos contiene un átomo de azufre.

La expresión "unidad derivada de un monómero" significa en la presente memoria las diferentes unidades de las unidades A<sub>precursor</sub>, para denotar una unidad que se puede obtener directamente de dicho monómero a través de la  
35 polimerización. De hecho, una unidad que derive de un éster de ácido acrílico o metacrílico no cubre una unidad con la fórmula -CH<sub>2</sub>-CH(COOH)-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)(COOH)-, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-, respectivamente, obtenida mediante la polimerización de un éster de ácido acrílico o metacrílico o un éster de acetato de vinilo respectivamente y, a continuación, hidrolizando, por ejemplo. Una unidad que derive de ácido acrílico o metacrílico cubre, por ejemplo, una unidad obtenida mediante la polimerización de un monómero (por ejemplo un éster de ácido acrílico o metacrílico) haciendo, a continuación, reaccionar al polímero obtenido (por ejemplo mediante hidrólisis) con el fin de  
40 obtener unidades con una fórmula -CH<sub>2</sub>-CH(COOH)-, o -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)(COOH)-. Una unidad que derive de un alcohol vinílico cubre, por ejemplo, una unidad obtenida mediante la polimerización de un monómero (por ejemplo un éster de vinilo), haciendo, a continuación, reaccionar al polímero obtenido (por ejemplo mediante hidrólisis) con el fin de obtener unidades con una fórmula -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-. Las unidades que derivan de un monómero A se pueden haber  
45 obtenido, por ejemplo, a través de la polimerización de monómeros A<sub>precursor</sub> y, a continuación, una reacción de post-polimerización con el fin de obtener unidades que comprendan el grupo betáinico. Las unidades A no se consideran unidades que deriven de monómeros A<sub>precursores</sub> que no contienen el grupo betáinico.

50 La expresión "masa molar" significa en la presente memoria, salvo que se indique lo contrario, la masa molar media en masa absoluta, expresada en g/mol. Esto se puede determinar mediante la cromatografía de permeación sobre gel acuoso (GPC), mediante la difusión de la luz (DDL o MALLS para un disolvente acuoso), con un disolvente acuoso o un disolvente orgánico (por ejemplo formamida), según la composición del polímero.

55 Salvo que se indique lo contrario, las cantidades y proporciones que aparecen en la presente memoria se indican en materia activa (en oposición a la materia diluida o dispersa) y en peso.

### Copolímero

El copolímero según la presente invención comprende una unidad de ion híbrido A, y otra unidad B, con la unidad A comprende un grupo betáinico caracterizado por:

- el grupo betaínico de la unidad A es un grupo sulfobetaínico o una mezcla del mismo, y
- las unidades B son unidades derivadas de vinilpirrolidona, y en las que en dicho copolímero dichas unidades A y B representan de 75% a 100%, en moles de las unidades de copolímeros.

5 Preferiblemente implica un copolímero estadístico. En una realización preferida según la presente invención, las unidades A, B, además de posiblemente con otras unidades opcionales, forman una cadena hidrocarbonada de polialquileno posiblemente rota por uno o más átomos de azufre o nitrógeno.

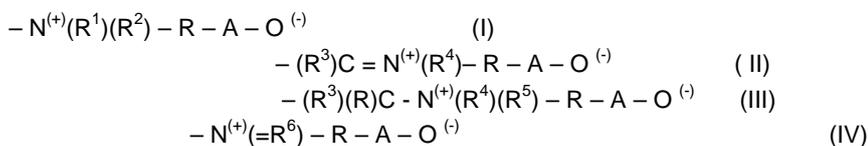
Unidades A que contienen un grupo sulfobetaínico

10 El grupo betaínico de las unidades A contiene un grupo aniónico y un grupo catiónico, con al menos uno de los grupos que contiene un átomo de azufre. El grupo aniónico puede ser un grupo carbonato, un grupo sulfúrico como un grupo sulfonato, un grupo de fósforo como un fosfato, fosfonatos, grupo fosfinato, o un grupo etanolato. Es preferible un grupo sulfúrico. El grupo catiónico puede ser un grupo onium o inium de la familia del nitrógeno, fosfato o azufre, por ejemplo un grupo de amonio, piridinio, imidazolinimo, fosfonio o sulfonio. Es preferible un grupo de amonio (preferiblemente  
15 cuaternario). Preferiblemente, el grupo betaínico es un grupo sulfobetaínico que contiene un grupo sulfonato y un grupo de amonio cuaternario. La presente invención abarca copolímeros que contienen diferentes grupos betaínicos como unidades A en el copolímero.

20 Los grupos betaínicos son de forma típica los grupos pendientes del copolímero, obtenidos de forma típica de monómeros que contienen al menos un etileno no saturado.

En el núcleo de las unidades A, el número de cargas positivas es igual al número de cargas negativas. Las unidades A son eléctricamente neutras, en al menos un intervalo de pH.

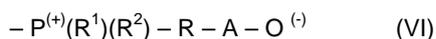
25 Los grupos betaínicos útiles se pueden representar, en caso de cationes de la familia del nitrógeno, mediante las siguientes fórmulas (I) a (IV), que tienen una carga catiónica en el centro de la función y una carga aniónica al final de la función:



en donde:

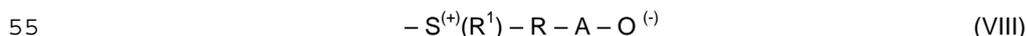
- $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^5$ , son similares o diferentes, y representan un radical alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 2.
- 35 -  $R^3$  et  $R^4$ , son similares o diferentes, y representan radicales hidrocarbonados conformados, con el átomo de nitrógeno, un heterociclo de nitrógeno que comprende posiblemente uno o más heteroátomos, preferiblemente nitrógeno
- $R^6$  representa un radical hidrocarbonado conformado, con el átomo de nitrógeno, un heterociclo de nitrógeno saturado o insaturado, que comprende posiblemente uno o más heteroátomos, preferiblemente nitrógeno.
- 40 - R representa un radical alquileno lineal o ramificado que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4, posiblemente sustituido por uno o más grupos hidroxí, o un radical de bencileno,
- A representa S(=O)(=O).

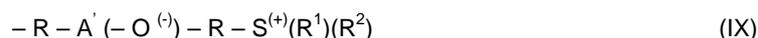
45 Los grupos betaínicos útiles se pueden representar, en el caso de cationes de la familia del fósforo, por la fórmula (VI):



50 - en donde  $R^1$ ,  $R^2$ , R y A tienen la definición indicada anteriormente.

Los grupos betaínicos útiles se pueden representar, en el caso de cationes de la familia del azufre, por las fórmulas (VIII) y (IX):





en la que para la fórmula (VIII):

- R<sup>1</sup> y R tienen la definición indicada anteriormente,
- A representa S(=O)(=O), OP(=O)(=O), OP(=O)(OR'), P(=O)(OR') o P(=O)(R'),
- R representa un radical alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono o un radical fenil

o en la que para la fórmula (IX):

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R tienen la definición indicada anteriormente, y
- A' representa -O-P(=O)-O-.

Los grupos betaínicos pueden estar conectados a átomos de carbono de una cadena macromolecular derivada de la polimerización de un etileno no saturado (dorsal, esqueleto) del copolímero mediante el intermediario, especialmente de un patrón de hidrocarburo bivalente o polivalente (por ejemplo alquileo o arileno), posiblemente roto por uno o varios heteroátomos, especialmente de oxígeno o nitrógeno, un patrón de ésteres, un patrón de amidas, o incluso por un enlace de valencia.

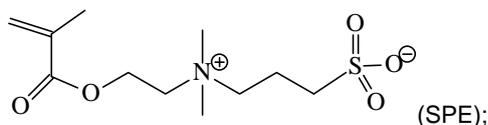
En la presente memoria el copolímero se puede obtener por polimerización radical: de monómeros A que comprenden un grupo betaínico insaturado etilénicamente, especialmente de monómeros insaturados etilénicamente que contiene al menos un grupo betaínico con la fórmula anterior, y pirrolidona de vinilo, de la que deriva la unidad B.

Dichos monómeros A son por ejemplo:

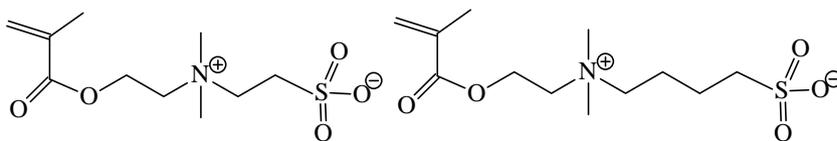
- uno o más radicales hidrocarbonados mono o polietilénicamente insaturados (especialmente vinilo, alilo, estirenilo, y similares),
- uno o más radicales de ésteres mono o polietilénicamente insaturados (especialmente acrilato, metacrilato, maleato, y similares) y/o
- uno o más radicales de amida mono o polietilénicamente insaturados (especialmente acrilamido, metacrilamido, y similares)

Las unidades A pueden derivar de al menos un monómero betaínico A seleccionado del grupo que consiste en los siguientes monómeros:

- alquilsulfonatos de dialquilamonio alquil acrilatos o metacrilatos, acrilamido o metacrilamido, como:
- sulfopropil dimetil amonio etil metacrilato, comercializado por RASCHIG con el nombre de SPE:

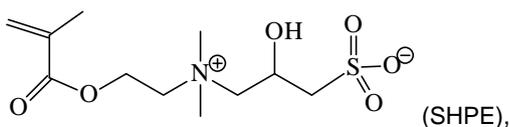


- sulfoetil dimetil amonio etil metacrilato y sulfobutil dimetil amonio etil metacrilato:

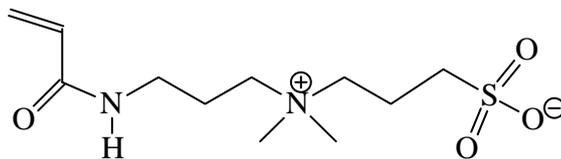


cuya síntesis se describe en el artículo "Sulfobetaine Zwitterionomers based on n-butyl acrylate and 2-Ethoxyethyl acrylate: monomer synthesis and copolymerization behaviour", Journal of Polymer Science 40, 511-523 (2002);

- sulfhidroxipropil dimetil amonio etil metacrilato:



- sulfopropil dimetil amonio propil acrilamida:

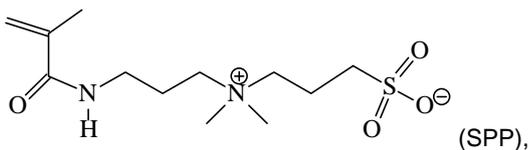


5

cuya síntesis se describe en el artículo "Synthesis and solubility of the poly(sulfobetaine)s and the corresponding cationic polymers: 1. Synthesis and characterization of sulphobetaines and the corresponding cationic monomers by nuclear magnetic resonance spectra", Wen-Fu Lee y Chan-Chang Tsai, Polymer, 35 (10), 2210-2217 (1994),

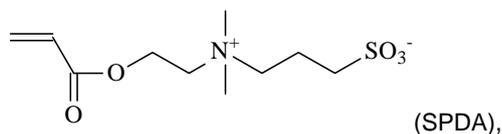
10

- sulfopropil dimetil amonio propil metacrilamida, comercializado por RASCHIG con el nombre SPP:



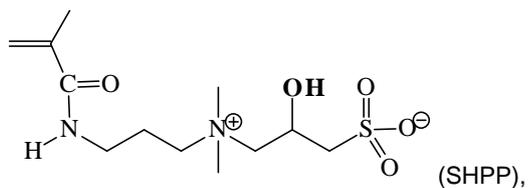
15

- sulfopropil dimetil amonio etil metacrilato, comercializado por RASCHIG con el nombre SPDA:



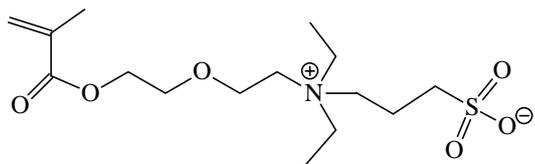
20

- sulfohidropropil dimetil amonio propil metacrilamido:



- sulfopropil dietil amonio etil metacrilato:

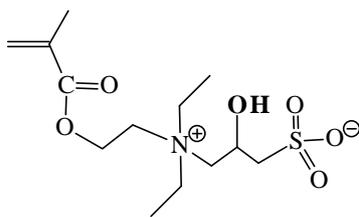
25



cuya síntesis se describe en el artículo "Poly(sulphopropylbetaines): 1. Synthesis and characterization", V. M. Monroy Soto y J. C. Galin, Polymer, 1984, vol. 25, 121-128,

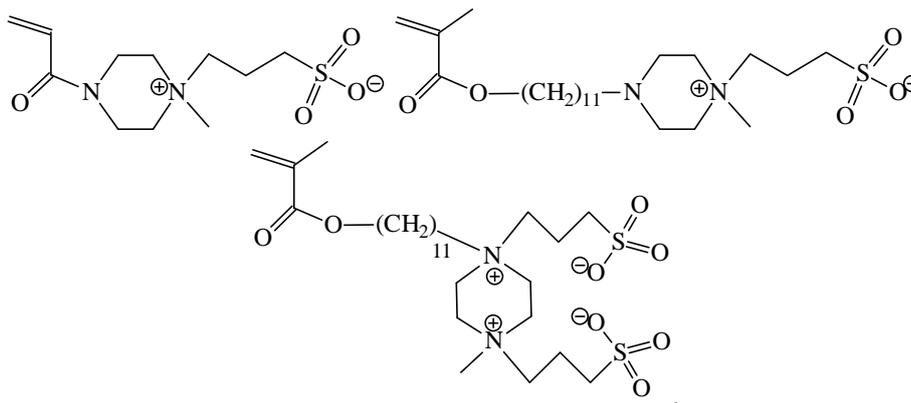
30

- sulfohidropropil dietil amonio etil metacrilato:



- monómeros betaínicos heterocíclicos, como:
- sulfobetaínas derivadas de piperacina:

5

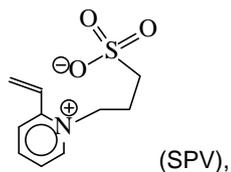


10

cuya síntesis se describe en el artículo "Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts", P. Koberle y A. Laschewsky, *Macromolecules* 27, 2165-2173 (1994),

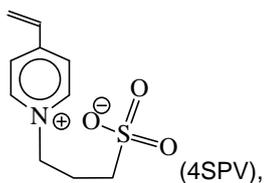
- sulfobetaínas derivadas de 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina, como:
- la 2-vinil (3-sulfopropil) piridinio betaína (2SPV o "SPV"), comercializada por RASCHIG con el nombre SPV,

15



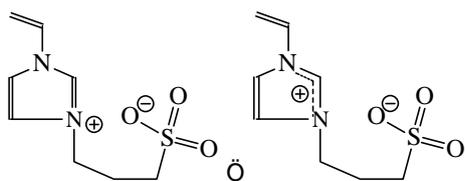
20

- la 4-vinil (3-sulfopropil) piridinio betaína (4SPV) cuya síntesis se describe en el artículo "Evidence of ionic aggregates in some ampholytic polymers by transmission electron microscopy", V. M. Castaño y A. E. González, J. Cardoso, O. Manero y V. M. Monroy, *J. Mater. Res.*, 5 (3), 654-657 (1990):



25

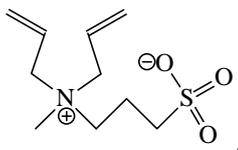
- la 1-vinil-3-(3-sulfopropil) imidazolio betaína:



cuya síntesis se describe en el artículo "Aqueous solution properties of a poly(vinyl imidazolium sulphobetaine)", J. C. Salamone, W. Volkson, A.P. Oison, S.C. Israel, Polymer, 19, 1157-1162 (1978)

5

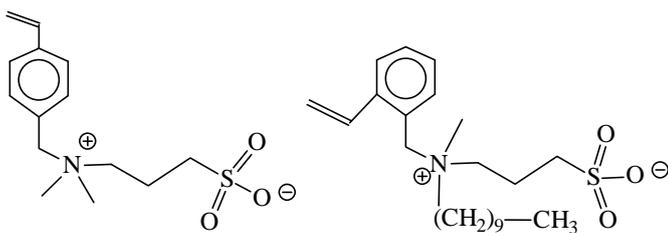
- alquilsulfonatos de dialquilamonio alquil alilo, como sulfopropil metil dialil amonio betaína:



cuya síntesis se describe en el artículo "New poly(carbobetaine)s made from zwitterionic diallylammonium monomers", Favresse, Philippe; Laschewsky, Andre, Macromolecular Chemistry and Physics, 200(4), 887-895 (1999),

10

- estireno alquilsulfonatos de dialquilamonio alquilo, como:

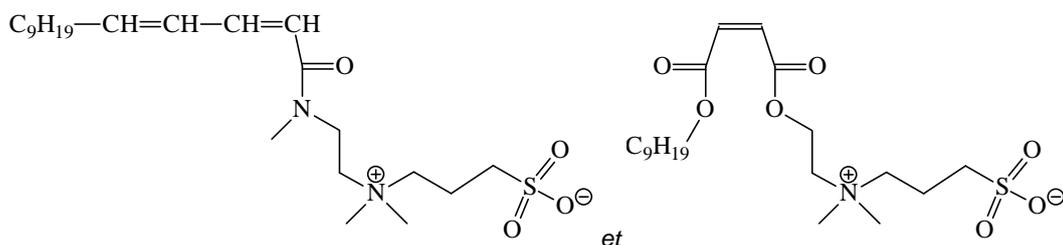


15

cuya síntesis se describe en el artículo "Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts", P. Koberle y A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165-2173 (1994),

20

- betaínas de dienos y anhídridos etilénicamente insaturados, como:



25

cuya síntesis se describe en el artículo "Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts", P. Koberle y A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165-2173 (1994),

- betaínas de acetales cíclicos, preferiblemente ((dicianoetanolato) etoxi) dimetil amonio propil metacrilamida.

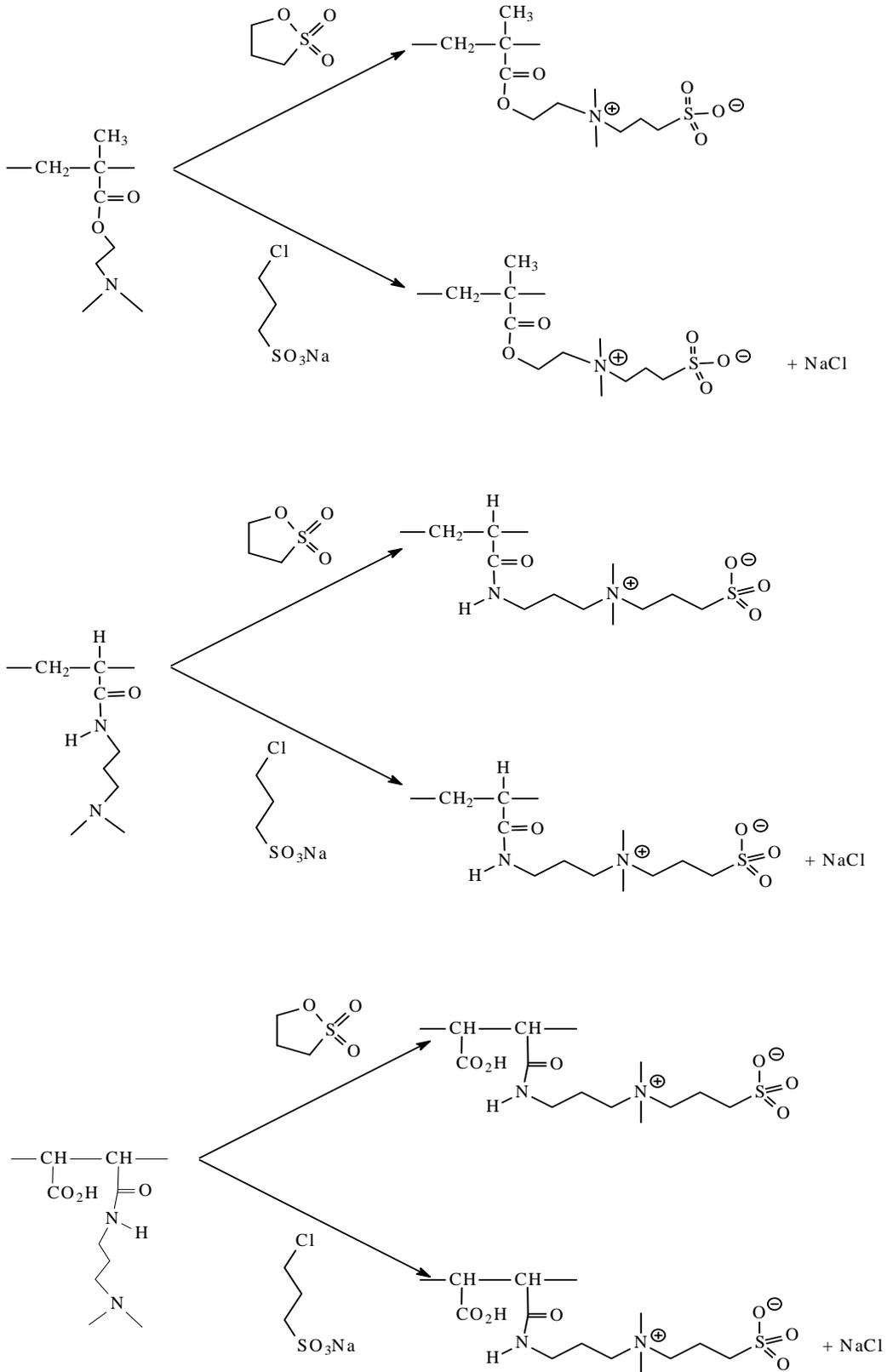
30

El copolímero según la presente invención, también se puede obtener mediante un método conocido modificando químicamente un polímero (copolímero) llamado polímero precursor, que contiene las unidades A precursor, que se modifican (botanizan) por una reacción de post-polimerización con el fin de conseguir que las unidades A sean un grupo betaínico. De este modo, las unidades de sulfobetainas se pueden obtener modificando químicamente las unidades de polímero precursor, preferiblemente modificando químicamente un polímero que contiene funciones de

amina pendientes, con la ayuda de un compuesto electrófilo sulfúrico, preferiblemente una sultona (propanosultona, butanosultona), o un halogenoalquilsulfonato.

A continuación se ofrecen algunos ejemplos ilustrativos:

5

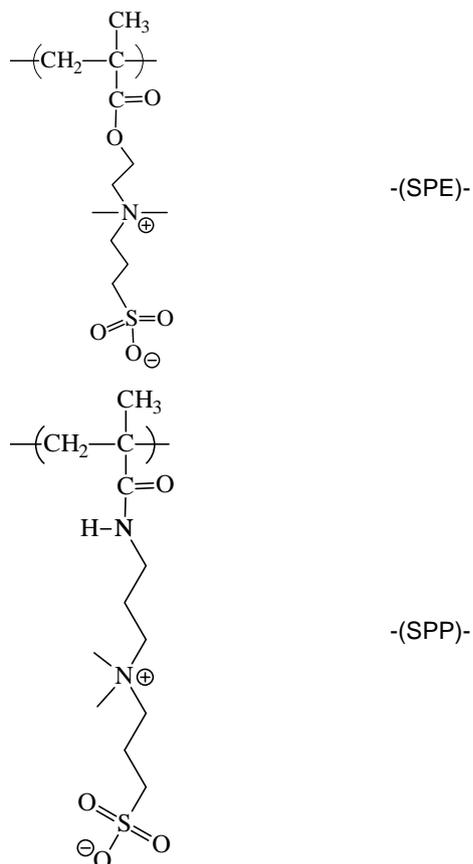


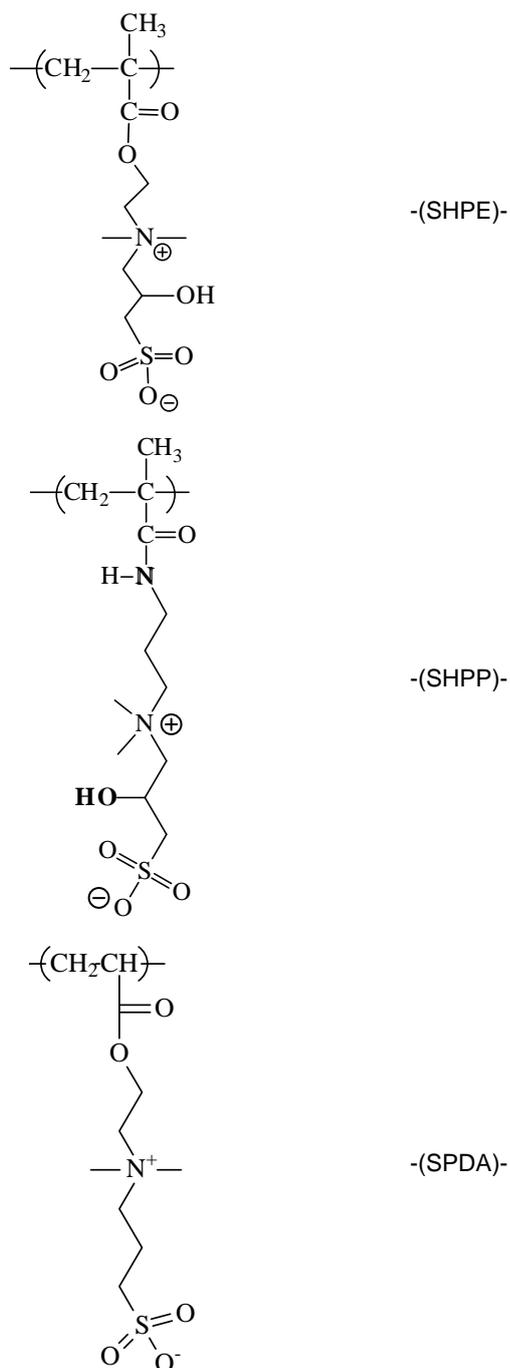
Las principales vías de acceso a través de la modificación química del polímero precursor por las sultonas y los halogenoalquilsulfonatos se describen en los siguientes documentos:

- 5 - "Synthesis and aqueous solution behavior of copolymers containing sulfobetaine moieties in side chains", I.V. Berlinova, I.V. Dimitrov, R.G. Kalinova, N.G. Vladimirov, *Polymer* 41, 831-837 (2000),
- "Poly(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers: 3. Synthesis and dilute aqueous solution properties of poly(sulfobetaine)s derived from styrene-maleic anhydride)", Wen-Fu Lee y Chun-Hsiung Lee, *Polymer* 38 (4), 971-979 (1997),
- 10 - "Poly(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers. VIII. Synthesis and aqueous solution properties of a cationic poly(methyl iodide quaternized styrene-N, N-dimethylaminopropyl maleamic acid) copolymer", Lee, Wen-Fu; Chen, Yan-Ming, *Journal of Applied Polymer Science* 80, 1619-1626 (2001),
- "Synthesis of polybetaines with narrow molecular mass distribution and controlled architecture", Andrew B. Lowe, Norman C. Billingham y Steven P. Armes, *Chem. Commun.*, 1555-1556 (1996),
- 15 - "Synthesis and Properties of Low- Polydispersity Poly(sulfopropylbetaine)s and Their Block Copolymers", Andrew B. Lowe, Norman C. Billingham, y Steven P. Armes, *Macromolecules* 32, 2141-2146 (1999),
- Solicitud de patente japonesa publicada el 21 de diciembre de 1999, con el número 11-349826.

Según un método preferido, las unidades A se seleccionan del grupo que consiste en:

20





#### Unidades B

Las unidades B son unidades derivadas de vinilpirrolidona. Dichos monómeros son conocidos en la técnica. Preferiblemente la unidad B es N-vinilpirrolidona.

5

El copolímero según la presente invención puede comprender unidades opcionales C<sub>otras</sub>, diferentes de las unidades A y B mencionadas anteriormente en la presente memoria. Las unidades A y B representan de 75% a 100% en moles de las unidades de copolímeros totales.

10 Según una realización preferida en la presente memoria, el copolímero según la presente invención comprende:

- De 1% a 25% en moles de unidades A, preferiblemente de 3% a 13% y
- De 75% a 99% en moles de unidades B, preferiblemente de 87% a 97%.

Según otra realización preferida en la presente memoria, la relación molar entre las unidades A y B es entre 1/99 y 25/75, preferiblemente entre 5/95 y 15/85.

5 Como se ha indicado anteriormente, el copolímero en la presente memoria puede contener para las unidades C otra:

- unidades no iónicas, hidrófilas o hidrófobas  $C_N$ , y/o
- unidades aniónicas o potencialmente aniónicas  $C_A$ , y/o
- unidades catiónicas o potencialmente catiónicas  $C_C$ .

10 El copolímero que aparece en la presente memoria no comprende más de 25% en moles para el total de dichas unidades  $C_{otra}$ , preferiblemente ninguno. El copolímero que aparece en la presente memoria no comprende más de 25% en moles para las unidades  $C_N$  totales, preferiblemente ninguno. El copolímero que aparece en la presente memoria no comprende más de 25% en moles para las unidades  $C_A$  totales, preferiblemente ninguno. El copolímero que aparece en la presente memoria no comprende más de 25% en moles para las unidades  $C_C$  totales, preferiblemente ninguno.

15 Según una realización preferida en la presente memoria el copolímero que aparece en la presente memoria está sustancialmente vacío (es decir, comprende menos de 1% en moles, preferiblemente menos de 0,5%, preferiblemente ninguno) de las unidades siguientes:

- Unidades  $C_C$  y/o
- Unidades  $C_N$  seleccionadas de
  - unidades alcoxiladas con la siguiente fórmula:



en donde:

- $R^6$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metil,
- $X^2$  es un grupo con la fórmula  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ó  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
- 30 -  $n$  es el número entero o medio superior a o igual a 1,
- $R^7$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo trisilfenil, y/o
- unidades hidroxilas con la siguiente fórmula:



en donde:

- $R^6$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metil,
- $X^2$  es un grupo con la fórmula  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ó  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
- 40 -  $R^8$  es un grupo hidrocarbonado con al menos dos átomos de carbono, que comprende al menos 2 grupos  $-\text{OH}$ , preferiblemente en dos átomos de carbono consecutivos, y/o
- unidades de acrilato o metacrilato hidroxialquilo.
- unidades  $C_N$  hidrófobas.

45 Se entiende que el copolímero en la presente memoria puede estar en cualquier forma práctica, por ejemplo en forma sólida o seca, o por ejemplo en forma de una solución, emulsión, suspensión o dispersión, especialmente en forma de una solución acuosa. La forma en solución, emulsión, suspensión o dispersión, por ejemplo, la solución acuosa, puede comprender de 5% a 50% en peso del copolímero, por ejemplo de 10% a 30% en peso. De hecho, la solución acuosa puede ser una solución obtenida mediante un proceso de preparación en una fase acuosa, especialmente un proceso de polimerización radical.

50 El polímero en la presente memoria puede tener una masa molar que vaya de 20.000 g/moles a 1.000.000 g/moles, preferiblemente de 100.000 a 400.000 g/moles.

Proceso de preparación del copolímero

El copolímero según lo presente se puede preparar mediante cualquier proceso adecuado. El proceso generalmente implica una etapa de polimerización radical (copolimerización), en la que se introducen los monómeros y una fuente de radicales libres.

5

Según una realización preferida en la presente memoria, una mezcla de monómeros de vinilpirrolidona y A<sub>precursor</sub> se polimerizan (copolimerización) en presencia de una fuente de radicales libres para obtener un copolímero que comprende las unidades B y las unidades derivadas de las unidades A<sub>precursor</sub>. A continuación, estas unidades se modifican químicamente para obtener unidades A (modificación post-polimerización). Las modificaciones se mencionan anteriormente, en la sección donde se detallan las unidades A.

10

Según una realización preferida en la presente memoria, el proceso implica una etapa de copolimerización mediante la introducción de:

15

- un monómero A (o A<sub>precursor</sub>), que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo sulfobetainico,
- vinilpirrolidona, y
- una fuente de radicales libres.

20

Dichos procesos de polimerización radical son conocidos en la técnica y por los expertos. Es posible variar, en particular, la fuente de radicales libres, la cantidad de radicales libres, las fases para introducir los diferentes compuestos (monómeros, fuente de radicales libres etc.), la temperatura de la polimerización, y otros parámetros operativos o condiciones de un modo conocido y adecuado. Algunos detalles e instrucciones se proporcionan, a continuación, en la presente memoria.

25

Los procesos pueden ser discontinuos ("lote"), semicontinuos ("semilote") o incluso continuos. Un proceso semicontinuo de forma típica implica una fase de introducción progresiva de al menos un monómero (co-monómero), preferiblemente todos los monómeros (co-monómeros) en un reactor, sin quitar continuamente el producto de reacción. Este producto, que contiene el polímero, se recoge de inmediato después de la reacción.

30

De forma ventajosa, la polimerización se puede realizar en una solución acuosa.

35

Se puede utilizar cualquier fuente de radicales libres. Los radicales libres se pueden generar espontáneamente, por ejemplo subiendo la temperatura, con monómeros adecuados como el estireno. Los radicales libres se pueden generar mediante irradiación, especialmente irradiación ultravioleta, preferiblemente en presencia de iniciadores adecuados sensibles a la misma. Se pueden utilizar iniciadores (o "inflamadores") o sistemas de iniciador radical o redox. La fuente de radicales libres puede ser soluble en agua o no soluble en agua. Se utilizan preferiblemente iniciadores solubles en agua, o al menos parcialmente solubles en agua (por ejemplo solubles en agua hasta al menos 50% en peso).

40

Generalmente, cuanto mayor sea la cantidad de radicales libres, más fácil será iniciar la polimerización (que es preferida), pero las masas moleculares de los copolímeros obtenidos serán menores.

Es posible utilizar los siguientes iniciadores:

45

- peróxidos de hidrógeno, como: 3-butil hidroperóxido, hidroperóxido de cumeno, -t-butil-peroxiacetato, t-butil-peroxibenzoato, t-butilperoxioctoato, t-butilperoxineodecanoato, t-butilperoxiisobutarato, peróxido de lauroilo, t-amilperoxipivalto, t-butilperoxyipivalto, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, persulfato de potasio, persulfato de amonio,

50

- compuestos azo, como: 2-2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-butanonitrilo), 4,4'-azobis(4-ácido pentanoico), 1,1'-azobis(ciclohexano-carbonitrilo), 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil -N-(1,1)-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida, 2,2'-azobis(2-methyl-N-hidroxietil]-propionamida, 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiramidina) dicloruro, 2,2'-azobis (2-amidinopropano) dicloruro, 2,2'-azobis (N,N'-dimetilenoisobutiramida), 2,2'-azobis(2-metil -N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida), 2,2'-azobis(2-metil -N-[1,1-bis (hidroximetil)etil] propionamida), 2,2'-azobis[2-metil -N-(2-hidroxietil) propionamida], 2,2'-azobis(isobutiramida) dihidratado,

55

- Sistemas redox que contienen combinaciones como:
- mezclas de hidrógeno o peróxido de alquilo, perésteres, percarbonatos y similares, y cualquiera de las sales de hierro, sales de titanio, sulfoxilato formaldehído de cinc o sulfoxilato formaldehído de sodio, y azúcares reductores,

- persulfatos, perboratos o percloratos de metales alcalinos o amonio en asociación con un bisulfito de metal alcalino, como metabisulfito sódico, y azúcares reductores, y
- persulfatos de metales alcalinos en asociación con un ácido arilfosfínico, como ácido fosfónico del benceno y similares, y azúcares reductores.

5

La temperatura de la polimerización puede estar entre 25 °C y 95 °C y puede depender de la fuente de radicales libres. Si no implica una fuente de iniciador ultravioleta, es preferible operar entre 50 °C y 95 °C, más preferiblemente entre 60 °C y 80 °C. En general, cuanto más alta sea la temperatura, más fácil es iniciar la polimerización (que es preferible), aunque las masas moleculares de los copolímeros obtenidas serán menores.

10

En la composición de la presente invención, el copolímero de la presente memoria está preferiblemente presente a un nivel de 0,001% a 10%, más preferiblemente de 0,005% a 1%, con máxima preferencia de 0,01% a 0,5% en peso de la composición limpiadora para superficies duras.

15 Se ha descubierto que la presencia del copolímero específico según la presente invención en una composición limpiadora para superficies duras utilizada para limpiar una superficie dura permite proporcionar un rendimiento de formación de películas y/o vetas mejorado y vinculado a ello una mejor capacidad de brillo en comparación con el uso en la misma aplicación para limpiar superficies duras de una composición que está libre del copolímero en la presente memoria. Además, se ha descubierto que la presencia del copolímero específico según la presente invención en una composición limpiadora para superficies duras utilizada para limpiar una superficie dura permite proporcionar propiedades que repelen la suciedad mejoradas en la superficie dura después de una operación inicial de limpieza con las composiciones según la presente invención. Por otra parte, se ha descubierto que la presencia del copolímero específico según la presente invención en una composición limpiadora para superficies duras utilizada para limpiar una superficie dura permite proporcionar propiedades beneficiosas de limpieza de mantenimiento mejoradas en la superficie dura después de una operación inicial de limpieza con las composiciones según la presente invención. Además, se ha descubierto que la presencia del copolímero específico según la presente invención en una composición limpiadora para superficies duras utilizada para limpiar una superficie dura permite proporcionar propiedades beneficiosas para el secado rápido en superficies inclinadas o verticales en comparación con el uso en la misma aplicación para limpiar superficies duras de una composición que está libre del copolímero en la presente memoria.

Después de limpiar una superficie dura pueden quedar residuos en la superficie dura que se ha limpiado. De hecho, debido a que la composición limpiadora aplicada a la superficie no ha sido aclarada o sólo ha sido aclarada parcialmente de la superficie o eliminada de la superficie (p. ej., se ha limpiado), la composición limpiadora (parcialmente o completamente) junto con una parte de la suciedad presente en la superficie dura se deja en la superficie (otra parte de la suciedad se captura en el utensilio (p. ej., la mopa), si se utiliza una). Dichos residuos a menudo conducen a películas y/o vetas visibles en la superficie dura que se ha limpiado y pueden estropear el brillo de la superficie dura. Además, las superficies que se han limpiado son propensas a volverse a ensuciar debido a su uso normal. De hecho, las marcas, la suciedad, las manchas y similares de varios tipos se depositan en la superficie dura con el uso (p. ej., la suciedad que se deposita en el suelo y que sobresale de la parte inferior de los zapatos).

Sorprendentemente se ha descubierto que la inclusión de dicho copolímero en una composición limpiadora para superficies duras utilizada en una aplicación para limpiar superficies duras proporciona una composición que aumenta la transparencia de los residuos (después de secarse) que quedan en la superficie dura después de limpiarla. Dicho aumento de la transparencia da como resultado que los residuos sean inferiores o incluso no sean visibles en absoluto, lo que a su vez contribuye significativamente al hecho de que las películas y/o vetas apenas sean visibles o no sean visibles en absoluto en la superficie dura que se ha limpiado y también a un brillo mejorado de la superficie dura que se ha limpiado. Además, sorprendentemente se ha descubierto que en una superficie dura limpiada inicialmente con las composiciones limpiadoras para superficies duras que se utilizan en la presente memoria, se reduce o incluso se impide la deposición de suciedad. De hecho, se observan las denominadas propiedades que repelen la suciedad. Además, se ha descubierto sorprendentemente que en una superficie dura limpiada inicialmente con las composiciones limpiadoras para superficies duras que se utilizan en la presente memoria, se observa una ventaja en la limpieza de mantenimiento. De hecho, se facilitan las posteriores operaciones de limpieza de una superficie limpiada inicialmente. Además, se ha descubierto sorprendentemente que la inclusión de dicho copolímero en una composición limpiadora para superficies duras utilizada en una aplicación para limpiar superficies duras proporciona propiedades beneficiosas de secado rápido en superficies inclinadas o verticales.

60 Por lo tanto, en una realización, la presente invención abarca el uso de un copolímero como se describe en la presente memoria en un proceso de limpiar una superficie dura con una composición líquida que comprende

dicho copolímero, en el que se consigue una buena formación de películas y/o vetas y/o brillo (preferiblemente al aclarar con agua) y/o una buena repelencia a la suciedad y/o una buena ventaja en la limpieza de mantenimiento y/o una buena capacidad de secado rápido (preferiblemente al aclarar con agua) en superficies inclinadas o verticales.

5

Se ha descubierto que la ventaja de repelencia a la suciedad y/o la ventaja de limpieza de mantenimiento como se describen en la presente memoria, es especialmente beneficiosa en la suciedad debida a espuma de jabón grasienta que se observa principalmente en un cuarto de baño (p. ej., como residuos en mamparas de bañeras o duchas). Por lo tanto, en una realización muy preferida según la presente invención, la composición limpiadora para superficies duras de la presente memoria es una composición limpiadora para superficies duras ácida a neutra, preferiblemente ácida, que se utiliza preferiblemente para limpiar las superficies duras de los cuartos de baño (como se describe anteriormente en la presente memoria). El intervalo de pH preferido y las superficies duras del cuarto de baño también se aplican al uso reivindicado, como se describe anteriormente en la presente memoria.

10

15

#### Método de ensayo de formación de películas/ vetas y brillo

La capacidad de formación de películas/vetas y brillo de una composición limpiadora para superficies duras se evalúa utilizando el siguiente método de ensayo:

20

La composición limpiadora para superficies duras se diluye a un nivel del 1,2% (solución detergente) en agua corriente normal, si es necesario se ajusta con  $\text{CaCl}_2$  para conseguir una dureza del agua determinada de interés, principalmente 16 gpg. 19 g (+/- 0,2 g) de dicha solución detergente se aplica en un paño Vileda® (20 cm \* 9 cm), seguida por una ligera limpieza que cubre una superficie de cuatro baldosas de cerámica negra brillantes (de 20 cm \* 25 cm cada una), en las que aproximadamente 1 g. (+/- 0,2 g) de solución detergente se deja en la baldosa.

25

Después se deja secar la baldosa sin aclarar a una temperatura constante (22 °C) y una humedad constante (30% - 40% rH).

30

La capacidad del brillo se evalúa mediante una valoración visual de una baldosa que se limpia con una solución de lavado que contiene polímero, frente a una baldosa que se limpia con la misma solución de lavado aunque no contiene el polímero.

35

La capacidad de formación de películas/vetas y/o brillo de dicha composición se puede valorar mediante una puntuación visual. La puntuación visual puede ser realizada por un grupo de expertos panelistas utilizando unidades de puntuación del panel (PSU). Para valorar la capacidad de formación de películas/vetas y/o brillo de una composición determinada se puede aplicar una escala PSU que oscila de 0, lo que significa una impresión de la formación de películas/vetas y/o brillo deficiente (es decir, una formación de películas/vetas visible; sin brillo) de la composición determinada, a 6, lo que significa una buena impresión de la formación de películas/vetas y/o brillo (es decir, la formación de películas/vetas no es visible; el brillo es excelente) de la composición determinada.

40

#### Método de ensayo de secado y brillo sobre una limpieza en forma pura

La capacidad del secado y brillo en condiciones de limpieza de la superficie dura en forma pura se evalúa utilizando el siguiente método de ensayo:

45

Se aplica 3 ml de composición limpiadora para superficies duras para ser evaluada en forma pura en baldosas de cerámica negra brillantes (de 20 cm \* 25 cm cada una), seguido de una limpieza ligera con un paño Vileda® seco (20 cm \* 9 cm) para dispersar el producto uniformemente. Se deja actuar el producto durante 15 segundos y, a continuación, la baldosa (en posición vertical) se aclara con agua corriente durante 30 segundos (con un flujo de agua de aproximadamente 4 litros por minuto). Se deja secar la baldosa a una temperatura constante (22 °C) y una humedad constante (30% - 40% rH).

50

Se mide el tiempo de secado, y la capacidad del brillo de dicha composición se puede evaluar mediante una puntuación visual como se describe anteriormente en la presente memoria.

#### Método de ensayo de repelencia de la suciedad y ventaja en la limpieza de mantenimiento

55

La capacidad de la limpieza de mantenimiento / repelencia de la suciedad de una composición limpiadora para superficies duras se evalúa utilizando el siguiente método de ensayo:

Una baldosa de cerámica blanca limpia (por ejemplo, Villeroy & Bosch® UT01 Serie Unidad 1 – dimensiones 7 cm \* 25 cm) se trata previamente con productos de ensayo y referencia para ser evaluada mediante la utilización de un “Analizador de abrasión al frote húmedo – Ref. 903PG/SA/B”, comercializado por Sheen Instruments Limited), una máquina de lavado en línea recta que tiene 4 pistas de limpieza y 4 soportes para esponjas. Dos pistas de limpieza se acondicionan previamente con una esponja húmeda (esponja de celulosa amarilla, Tipo 7 ex Spontex US – peso total de la esponja húmeda = 22 g +/- 2 g) a la que se añade 20 ml (+/-0,2 ml) de una solución detergente al 1,2% (véase más arriba para obtener información sobre la preparación), las otras dos pistas de limpieza se acondicionan previamente con una esponja húmeda que contiene 20 ml (+/-0,2 ml) de una solución de lavado al 1,2% de una solución detergente de referencia. La baldosa se trata previamente más de 20 ciclos y, a continuación, se deja secar la baldosa a una temperatura (25 °C) y una humedad (70% rH) constantes durante al menos 2 horas, preferiblemente durante la noche.

Se prepara una mezcla de suciedad de aceite polimerizado y suciedad en forma de partículas y 0,085 g de la mezcla de suciedad se distribuye de forma homogénea sobre la baldosa tratada previamente. Después de la aplicación, se deja que se acondicione la baldosa manchada durante 3-5 horas, preferiblemente durante la noche, a una temperatura (25 °C) y una humedad (70% rH) constantes.

Para volver a evaluar la capacidad limpiadora del ensayo frente a la solución detergente de referencia, el número de recuentos se registra para limpiar totalmente las áreas de la baldosa tratada previamente mediante una esponja que contiene 20 ml (+/-0,2 ml) de la solución detergente correspondiente a un 1,2%, utilizando el “Analizador de abrasión al frote húmedo” como se ha mencionado anteriormente.

#### Ingredientes opcionales de la composición

Las composiciones limpiadoras para superficies duras según la presente invención pueden comprender una variedad de ingredientes opcionales dependiendo de la ventaja técnica prevista y la superficie tratada.

Los ingredientes opcionales adecuados de uso en la presente invención incluyen tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, quelantes, polímeros, tampones, bactericidas, conservantes, hidrotropos, colorantes, estabilizantes, inactivadores de radicales, blanqueadores, activadores del blanqueador, enzimas, suspensores de suciedad, agentes de transferencia de colorantes, abrillantadores, agentes antipolvo, dispersantes, inhibidores de transferencia de colorantes, pigmentos, siliconas, perfumes y/o tintes.

#### Tensioactivos

Las composiciones de la presente invención pueden comprender un tensioactivo no iónico, aniónico, de ion híbrido y anfótero o mezclas de los mismos. Dicho tensioactivo está preferiblemente presente a un nivel de 0,01% a 20% de la composición en la presente memoria. Los tensioactivos adecuados son aquellos seleccionados del grupo que se compone de tensioactivos no iónicos, aniónicos, de ion híbrido y anfóteros, que tienen cadenas hidrófobas que contienen de 8 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de tensioactivos adecuados se describen en el vol. 1 de McCutcheon: Emulsifiers and Detergents, North American Ed., McCutcheon Division, MC Publishing Co., 2002.

Preferiblemente, la composición limpiadora para superficies duras en la presente memoria comprende de 0,01% a 20%, más preferiblemente de 0,5% a 10%, y con máxima preferencia de 1% a 5% en peso de la composición total de un tensioactivo o una mezcla de los mismos.

Los tensioactivos no iónicos son muy preferidos para usar en las composiciones de la presente invención. Ejemplos no limitativos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen alcoholes alcoxilados, polisacáridos de alquilo, óxidos de amina, copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, tensioactivos fluorados y tensioactivos basados en silicio. Preferiblemente, la composición acuosa comprende de 0,01% a 20%, más preferiblemente de 0,5% a 10%, y con máxima preferencia de 1% a 5% en peso de la composición total de un tensioactivo no iónicos o una mezcla del mismo.

Una clase preferida de tensioactivos no iónicos adecuados para la presente invención son los alquiletoxilatos. Los alquiletoxilatos de la presente invención son lineales o ramificados y contienen de 8 átomos de carbono a 16 átomos de carbono en la cola hidrófoba, y de 3 unidades óxido de etileno a 25 unidades óxido de etileno en el grupo de cabeza hidrófilo. Entre los ejemplos de alquiletoxilatos se incluye Neodol 91-6®, Neodol 91-8® comercializado por Shell Corporation (P.O. Box 2463, 1 Shell Plaza, Houston, Texas), y Alfonic 810-60® comercializado por Condea Corporation, (900 Threadneedle P.O. Box 19029, Houston, TX). Los alquiletoxilatos más preferidos comprenden de 9 a 12 átomos de carbono en la cola hidrófoba, y de 4 a 9 unidades de óxido en el grupo de cabeza hidrófilo. Un alquiletoxilato muy preferido es C<sub>9-11</sub> EO<sub>5</sub>, comercializado por Shell Chemical Company con el nombre comercial

Neodol 91-5<sup>®</sup>. Los etoxilados no iónicos también se pueden derivar de alcoholes ramificados. Por ejemplo, se pueden hacer alcoholes de fuentes de olefinas ramificadas como propileno o butileno. En una realización preferida, el alcohol ramificado es un alcohol 2-propilo-1-heptilo o un alcohol 2-butilo-1-octilo. Un alcohol etoxilado ramificado deseable es 2-propilo-1-heptilo EO7/AO7, fabricado y comercializado por BASF Corporation con el nombre comercial Lutensol XP 79 /XL 79<sup>®</sup>.

Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados para la presente invención son los polisacáridos de alquilo. Dichos tensioactivos se describen en las patentes US-4.565.647, US-5.776.872, US-5.883.062 y US-5.906.973. Entre los polisacáridos de alquilo, es preferido utilizar los poliglicósidos de alquilo que comprenden cinco y/o seis anillos de azúcar de carbono, es más preferido utilizar aquellos que comprenden seis anillos de azúcar de carbono, y los más preferidos son aquellos en los que los seis anillos de azúcar de carbono se derivan de la glucosa, es decir, alquilpoliglucósidos ("APG"). El sustituyente del alquilo en la longitud de cadena APG es preferiblemente un resto alquilo saturado o insaturado que contiene de 8 a 16 átomos de carbono, con una longitud de cadena media de 10 átomos de carbono. Los alquilpoliglucósidos C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> son comercializados por varios proveedores (p. ej., tensioactivos Simusol<sup>®</sup> de Seppic Corporation, 75 Quai d'Orsay, 75321 París, Cedex 7, Francia, y GlucoPON 220<sup>®</sup>, GlucoPON 225<sup>®</sup>, GlucoPON 425<sup>®</sup>, Plantaren 2000 N<sup>®</sup>, y Plantaren 2000 N UP<sup>®</sup>, de Cognis Corporation, Postfach 13 01 64, D 40551, Dusseldorf, Alemania).

Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados para la presente invención son los óxidos de amina. Los óxidos de amina, especialmente aquellos que comprende de 10 átomos de carbono a 16 átomos de carbono en la cola hidrófoba, son beneficiosos por su potente perfil de limpieza y eficacia incluso a niveles inferiores a 0,10%. De forma adicional, los óxidos de amina C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, especialmente los óxidos de amina C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> son excelentes solubilizantes de perfume. Tensioactivos deterivos no iónicos alternativos para su uso en la presente invención son los alcoholes alcoxilados que generalmente comprenden de 8 a 16 átomos de carbono en la cadena alquílica hidrófoba del alcohol. Los grupos de alcoxilación típicos son grupos propoxi o grupos etoxi junto con grupos propoxi que proporcionan alquiletoxi propoxilatos. Estos compuestos son comercializados con el nombre comercial de Antarox<sup>®</sup> comercializado por Rhodia (40 Rue de la Haie-Coq F-93306, Aubervilliers Cédex, Francia) y con el nombre comercial de Nonidet<sup>®</sup> comercializado por Shell Chemical.

También adecuados para su uso en la presente invención son los tensioactivos no iónicos fluorados. Un tensioactivo no iónico fluorado especialmente adecuado es Fluorad F170 (3M Corporation, 3M Center, St. Paul, MN, EE. UU.). Fluorad F170 tiene la fórmula C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>. También adecuados para su uso en la presente invención son los tensioactivos basados en silicio. Un ejemplo de estos tipos de tensioactivos es Silwet L7604 comercializado por Dow Chemicals (1691 N. Swede Road, Midland, Michigan, EE. UU.).

Los productos de condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba formada por la condensación de óxido de propileno con propilenglicol también son adecuados para su uso en la presente invención. La fracción hidrófoba de estos compuestos tendrá preferiblemente un peso molecular de 1500 a 1800 y será insoluble en agua. La adición de restos de polioxietileno a esta porción hidrófoba tiende a aumentar la solubilidad en agua de la molécula en su conjunto conservándose el carácter líquido del producto hasta el punto en que el contenido de polioxietileno es aproximadamente el 50% del peso total del producto de condensación, lo que equivale a una condensación de hasta 40 moles de óxido de etileno. Ejemplos de compuestos de este tipo incluyen algunos de los tensioactivos Pluronic<sup>®</sup> comercializados por BASF. Químicamente, estos tensioactivos tienen la estructura (EO)<sub>x</sub>(PO)<sub>y</sub>(EO)<sub>z</sub> o (PO)<sub>x</sub>(EO)<sub>y</sub>(PO)<sub>z</sub> en donde x, y, z son de 1 a 100, preferiblemente de 3 a 50. Los tensioactivos Pluronic<sup>®</sup> conocidos por ser buenos tensioactivos humectantes son más preferidos. Una descripción de los tensioactivos Pluronic<sup>®</sup> y de sus propiedades, incluidas las propiedades de humectación, se puede encontrar en el folleto titulado "BASF Performance Chemicals Plutonic<sup>®</sup> & Tetric<sup>®</sup> Surfactants", comercializado por BASF.

Otros tensioactivos no iónicos adecuados aunque no preferidos incluyen los condensados de poli(óxido de etileno) de alquil fenoles, p. ej., los productos de condensación de alquil fenoles que tienen un grupo alquilo que contiene de 6 a 12 átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o ramificada, con óxido de etileno, estando presente dicho óxido de etileno en una cantidad igual a de 5 a 25 moles de óxido de etileno por mol de alquil fenol. El sustituyente alquilo en estos compuestos puede ser derivado de propileno oligomerizado, diisobutileno o de otras fuentes de *iso*-octano *n*-octano, *iso*-nonano o *n*-nonano. Otros tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse incluyen aquellos derivados de fuentes naturales tales como azúcares e incluyen tensioactivos de tipo N-alquil C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> glucosamida.

Los tensioactivos aniónicos adecuados para usar en la presente invención son todos los comúnmente conocidos por el experto en la técnica. Preferiblemente, los tensioactivos aniónicos de uso en la presente invención incluyen alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfatos alcoxilados, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> difenilóxido disulfonatos alcoxilados lineales o ramificados o mezclas de los mismos.

Los alquilsulfonatos adecuados para usar en la presente invención incluyen sales o ácidos solubles en agua de fórmula  $RSO_3M$  en donde R es un grupo alquilo  $C_6-C_{20}$  lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente un grupo alquilo  $C_8-C_{18}$  y más preferiblemente un grupo alquilo  $C_{10}-C_{16}$  y M es H o un catión, p. ej., un catión de metal alcalino (p. ej., sodio, potasio, litio) o amonio o amonio sustituido (p. ej., cationes metilamonio, dimetilamonio y trimetilamonio y cationes de amonio cuaternario, como tetrametil-amonio, cationes de dimetil piperidinio y cationes de amonio cuaternario derivados de alquilaminas como etilamina, dietilamina, trietilamina, mezclas de los mismos y similares).

Los alquilarilsulfonatos adecuados para usar en la presente invención incluyen sales o ácidos solubles en agua de fórmula  $RSO_3M$  en donde R es un arilo, preferiblemente un bencilo, sustituido por un grupo alquilo  $C_6-C_{20}$  lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente un grupo alquilo  $C_8-C_{18}$  y más preferiblemente un grupo alquilo  $C_{10}-C_{16}$ , y M es H o un catión, p. ej., un catión de metal alcalino (p. ej., sodio, potasio, litio, calcio, magnesio y similares) o cationes de amonio o amonio sustituido (p. ej., cationes metilamonio, dimetilamonio y trimetilamonio y cationes de amonio cuaternario, como tetrametil-amonio y dimetil piperidinio, y cationes de amonio cuaternario derivados de alquilaminas como etilamina, dietilamina, trietilamina y mezclas de los mismos y similares).

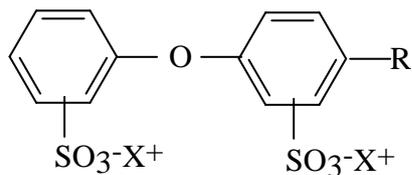
Un ejemplo de un alquil  $C_{14}-C_{16}$  sulfonato es Hostapur<sup>®</sup> SAS comercializado por Hoechst. Un ejemplo de un alquilarilsulfonato comercial es el lauril arilsulfonato de Su.Ma. Los alquilarilsulfonatos especialmente preferidos son los alquil benceno sulfonatos comercializados con el nombre Nansa<sup>®</sup> por Albright&Wilson.

Los tensioactivos de tipo alquilsulfato adecuados para usar en la presente invención son según la fórmula  $R_1SO_4M$  en donde  $R_1$  representa un grupo hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados que contienen de 6 a 20 átomos de carbono y radicales alquilfenilo que contienen de 6 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. M es H o un catión, p. ej., un catión de metal alcalino (p. ej., sodio, potasio, litio, calcio, magnesio y similares) o de amonio o amonio sustituido (p. ej., cationes de metilamonio, dimetil amonio y trimetilamonio y cationes de amonio cuaternario, tal como el tetrametil-amonio, y cationes de dimetil piperidinio y cationes de amonio cuaternario derivados de alquilaminas tales como etilamina, dietilamina, trietilamina, y mezclas de los mismos, y similares).

Los alquilsulfatos ramificados especialmente preferidos de uso en la presente invención son los que contienen de 10 a 14 átomos de carbono en total como Isalchem 123 AS<sup>®</sup>. Isalchem 123 AS<sup>®</sup> comercializado por Enichem es un tensioactivo  $C_{12-13}$  ramificado en un 94%. Este material se puede describir como  $CH_3-(CH_2)_m-CH(CH_2OSO_3Na)-(CH_2)_n-CH_3$  en donde  $n+m=8-9$ . También los alquilsulfatos preferidos son los alquilsulfatos en donde la cadena alquílica comprende un total de 12 átomos de carbono, es decir, 2-butil octilsulfato de sodio. Este alquilsulfato es comercializado por Condea con el nombre registrado Isofol<sup>®</sup> 12S. Los alquilsulfonatos lineales especialmente adecuados incluyen parafina sulfonato  $C_{12}-C_{16}$  como Hostapur<sup>®</sup> SAS, comercializado por Hoechst.

Los tensioactivos de tipo alquilsulfato alcoxilado de uso en la presente invención son según la fórmula  $RO(A)_mSO_3M$  en donde R es un grupo alquilo o hidroxialquilo  $C_6-C_{20}$  no sustituido que tiene un componente alquilo  $C_6-C_{20}$ , preferiblemente un alquilo o hidroxialquilo  $C_{12}-C_{20}$ , más preferiblemente alquilo o hidroxialquilo  $C_{12}-C_{18}$ , A es una unidad etoxi o propoxi, m es mayor de cero, de forma típica entre 0,5 y 6, más preferiblemente entre 0,5 y 3, y M es H o un catión, el cual puede ser, por ejemplo, un catión metálico (p. ej., sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, etc.) o un catión amonio o amonio sustituido. En la presente invención se contemplan tanto alquilsulfatos etoxilados como alquilsulfatos propoxilados. Ejemplos específicos de cationes amonio sustituidos incluyen los cationes metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio y los cationes amonio cuaternario, como tetrametilamonio o dimetil piperidinio, y los cationes derivados de alquilaminas, como etilamina, dietilamina o trietilamina, mezclas de los mismos y similares. Los tensioactivos ilustrativos son sulfato polietoxilado (1,0) de alquilo  $C_{12}-C_{18}$  ( $C_{12}-C_{18}$  E(1,0)SM), sulfato polietoxilado (2,25) de alquilo  $C_{12}-C_{18}$  ( $C_{12}-C_{18}$ E(2,25)SM), sulfato polietoxilado (3,0) de alquilo  $C_{12}-C_{18}$  ( $C_{12}-C_{18}$ E(3,0)SM) y sulfato polietoxilado (4,0) de alquilo  $C_{12}-C_{18}$  ( $C_{12}-C_{18}$ E(4,0)SM), en donde M se selecciona convenientemente de sodio y potasio.

Los tensioactivos de tipo disulfonato de óxido de difenilo lineales o ramificados de tipo alquilo  $C_6-C_{20}$  alcoxilado para su uso en la presente invención son según la fórmula siguiente:



en donde R es un grupo alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> y más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> y X<sup>+</sup> es H o un catión, p. ej., un catión de metal alcalino (p. ej., sodio, potasio, litio, calcio, magnesio y similares). Los tensioactivos de tipo alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> disulfonato alcoxilado lineal o ramificado de óxido de difenilo especialmente adecuados para su uso en la presente invención son el ácido disulfónico C12 ramificado de óxido de difenilo y la sal sódica de disulfonato C16 lineal de óxido de difenilo comercializados por DOW con los nombres de Dowfax 2A1<sup>®</sup> y Dowfax 8390<sup>®</sup>, respectivamente.

Otros tensioactivos aniónicos útiles en la presente invención incluyen sales (incluyendo, por ejemplo, sales de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido como sales de monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina) de jabón, olefin C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> sulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonados preparados mediante sulfonación del producto pirolizado de citratos de metales alcalinotérreos, p. ej., como se describe en la patente GB-1.082.179, alquil C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> poliglicoléter sulfatos (que contienen hasta 10 moles de óxido de etileno); alquil éster sulfonatos como los metil C<sub>14-16</sub> éster sulfonatos; los acil glicerol sulfonatos, los oleil glicerol sulfatos de ácido graso, los alquil fenol éter sulfatos de óxido de etileno, los alquilfosfatos, los isetonatos como los acil isetonatos, los N-acil tauratos, los alquilsuccinamatos y los sulfosuccinatos, los monoésteres de sulfosuccinato (especialmente los monoésteres C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> saturados e insaturados), los diésteres de sulfosuccinato (especialmente los diésteres C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> saturados e insaturados), los acilsarcosinatos, los sulfatos de alquilpolisacáridos como los sulfatos de alquilpoliglucósido (los compuestos no iónicos no sulfatados se describen más adelante), los alquil polietoxi carboxilatos como los de fórmula RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>COO-M<sup>+</sup> en donde R es un alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, k es un número entero de 0 a 10 y M es un catión formador de sales soluble. También resultan adecuados los ácidos resínicos y los ácidos resínicos hidrogenados tales como colofonia, colofonia hidrogenada y ácidos resínicos hidrogenados presentes en el aceite de coníferas o derivados de éste. Otros ejemplos pueden encontrarse en "Surface Active Agents and Detergents" (vol. I y II, de Schwartz, Perry y Berch). Una diversidad de tensioactivos de este tipo se describe generalmente también en la patente US-3.929.678, concedida el 30 de diciembre de 1975 a Laughlin y col. en la columna 23, línea 58 hasta la columna 29, línea 23.

Los tensioactivos de ion híbrido representan otra clase de tensioactivos preferidos dentro del contexto de la presente invención.

Los tensioactivos de ion híbrido contienen grupos catiónicos y aniónicos en la misma molécula en un amplio intervalo de pH. El grupo catiónico típico es un grupo amonio cuaternario, aunque también pueden utilizarse otros grupos con carga positiva como los grupos sulfonio y fosfonio. Los grupos aniónicos típicos son carboxilatos y sulfonatos, preferiblemente sulfonatos, aunque pueden utilizarse otros grupos como sulfatos, fosfatos y similares. Algunos ejemplos comunes de estos detergentes se describen en la literatura de patentes: US-2.082.275, US-2.702.279 y US-2.255.082.

Un ejemplo específico de un tensioactivo de ion híbrido es 3-(N-dodecilo-N,N-dimetilo)-2-hidroxiopropano-1-sulfonato (Lauril hidroxil sulfaína) comercializado por la McIntyre Company (24601 Governors Highway, University Park, Illinois 60466, EE. UU.) con el nombre comercial Mackam LHS<sup>®</sup>. Otro tensioactivo de ion híbrido específico es C<sub>12-14</sub> acilamidopropileno (hidroxipropileno) sulfobetaina que está comercializado por McIntyre con el nombre comercial Mackam 50-SB<sup>®</sup>. Otros tensioactivos de ion híbrido muy útiles incluyen el hidrocarbilo, p. ej., alquilenbetainas grasas. Un tensioactivo de ion híbrido muy preferido es Empigen BB<sup>®</sup>, una coco dimetil betaína producida por Albright & Wilson. Otro tensioactivo de ion híbrido igualmente preferido es Mackam 35HP<sup>®</sup>, una coco amido propil betaína producido por McIntyre.

Otra clase de tensioactivos preferidos comprende el grupo que consiste en tensioactivos anfóteros. Un tensioactivo anfótero adecuado es un glicinato ("anfoglicinato") C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> de tipo amidoalquilen. Otro tensioactivo anfótero adecuado es un propinato ("anfopropinato") C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> tensioactivo de tipo amidoalquilen. Otros tensioactivos anfóteros adecuados están representados por tensioactivos tales como dodecilbeta-alanina, N-alquiltaurinas tales como la preparada haciendo reaccionar dodecilamina con isetonato de sodio según la descripción de US-2.658.072, ácidos N-alquil aspárticos superiores tales como los producidos según la descripción de US-2.438.091, y los productos comercializados con el nombre registrado "Miranol<sup>®</sup>" y descritos en US-2.528.378.

La relación de peso de copolímero soluble en agua o dispersable en agua en la presente memoria con respecto al tensioactivo no iónico, aniónico, anfótero, de ion híbrido o mezclas de los mismos se encuentra entre 1:100 y 10:1, más preferiblemente entre 1: 50 y 1:1.

#### 5 Agentes quelantes

Una clase de compuestos opcionales de uso en la presente invención incluye agentes quelantes o mezclas de los mismos. Los agentes quelantes pueden incorporarse en las composiciones de la presente invención en cantidades de 0,0% a 10,0%, preferiblemente de 0,01% a 5,0%, en peso de la composición total.

10 Los agentes quelantes de tipo fosfonato adecuados de uso en la presente invención pueden incluir 1-hidroxi etano difosfonatos (HEDP) de metales alcalinos, alquilen poli (alquilenfosfonato) así como compuestos de aminofosfonato, incluyendo ácido amino-aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), nitrilo-trimetilen-fosfonatos (NTP), etilendiamino tetra metilen-fosfonatos y dietilen-triamino-pentametilen-fosfonatos (DTPMP). Los compuestos de tipo fosfonato pueden estar presentes en su forma ácida o como sales de diferentes cationes en alguna o en  
15 todas sus funcionalidades ácidas. Los agentes quelantes de tipo fosfonato preferidos para su uso en la presente invención son el dietilen-triamino-penta-metilen-fosfonato (DTPMP) y el 1-hidroxi-etano difosfonato (HEDP). Estos agentes quelantes de tipo fosfonato son comercializados por Monsanto con el nombre comercial DEQUEST<sup>®</sup>.

20 También pueden ser útiles en las composiciones de la presente invención los agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos. Véase la patente US-3.812.044, concedida el 21 de mayo de 1974 a Connor y col. Los compuestos preferidos de este tipo en forma ácida son los dihidroxidisulfobencenos, tales como el 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

25 Un agente quelante biodegradable preferido para usar en la presente invención es el ácido etilen-diamino-N,N'-disuccínico, o sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, de amonio o de amonio sustituido del mismo o mezclas de los mismos. Los ácidos etilen-diamino-N,N'-disuccínicos, especialmente los isómeros (S,S) se encuentran ampliamente descritos en la patente US-4.704.233, concedida el 3 de noviembre de 1987 a Hartman y Perkins. Los ácidos etilendiamino-N,N'-disuccínicos son comercializados, por ejemplo, con el nombre comercial ssEDDS<sup>®</sup> por Palmer Research Laboratories.

30 Entre los amino carboxilatos adecuados para su uso en la presente invención se incluyen los etilendiamino tetraacetatos, los dietilen-triamino pentaacetatos, el dietilen-triamino-pentaacetato (DTPA), los N-hidroxi-etilendiamino triacetatos, los nitrilotriacetatos, los etilendiamino-tetrapropionatos, los trietilentetraamino-hexaacetatos, las etanol-diglicinas, el ácido propilendiamino tetraacético (PDTA) y el ácido metil glicino di-acético (MGDA), ambos en su forma ácida o en sus formas de sal de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido. Los aminocarboxilatos especialmente adecuados para su uso en la presente invención son el ácido dietilen-triamino-pentaacético, el ácido propilen-diamino-tetraacético (PDTA), que es, por ejemplo, comercializado por BASF con el nombre de Trilon FS<sup>®</sup> y el ácido metil-glicin-di-acético (MGDA).

40 Otros agentes quelantes tipo carboxilato de uso en la presente invención son el ácido salicílico, el ácido aspártico, el ácido glutámico, la glicina, el ácido malónico o mezclas de los mismos.

#### Ácido graso

45 La composición limpiadora para superficies duras de la presente invención puede comprender un ácido graso, o mezclas del mismo como un ingrediente opcional.

Los ácidos grasos adecuados para su uso en la presente invención son las sales alcalinas de un ácido graso C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>. Tales sales alcalinas incluyen las sales totalmente saturadas de metal como sodio, potasio y/o litio así como sales de amonio y/o alquilamonio de ácidos grasos, preferiblemente la sal sódica. Los ácidos grasos preferidos de  
50 uso en la presente invención contienen de 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 20 átomos de carbono y más preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

Los ácidos grasos adecuados pueden seleccionarse de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico y mezclas de ácidos grasos adecuadamente hidrogenados  
55 derivados de fuentes naturales tales como ésteres de plantas o animales (p. ej., aceite de palma, aceite de oliva, aceite de coco, aceite de soja, aceite de ricino, sebo, aceite de cacahuete, aceites de ballena y pescado y/o aceite de babasú.

Por ejemplo, el ácido graso del coco es comercializado por UNICHEMA con la marca PRIFAC 5900®.

Los ácidos grasos son deseados en la presente invención ya que reducen la formación de jabonaduras en la composición líquida utilizada en el proceso según la presente invención.

5

De forma típica, la composición limpiadora para superficies duras de la presente memoria puede comprender hasta un 6%, preferiblemente de 0,1% a 2,0%, más preferiblemente de 0,1% a 1,0% y con máxima preferencia de 0,2% a 0,8% en peso de la composición total de dicho ácido graso.

#### 10 Alcohol graso ramificado

La composición limpiadora para superficies duras de la presente invención puede comprender un alcohol graso ramificado, o mezclas del mismo como un ingrediente opcional muy preferido.

15 Estos compuestos adecuados son comercializados, por ejemplo, por Condea dentro de la serie Isofol® tal como Isofol® 12 (2-butil octanol) o Isofol® 16 (2-hexil decanol).

Preferiblemente dicho alcohol graso ramificado se selecciona del grupo que consiste en 2-butil octanol, 2-hexil decanol y una mezcla de los mismos. Más preferiblemente dicho 2-alkilalcanol es 2-butil octanol.

20 De forma típica, la composición limpiadora para superficies duras en la presente memoria puede comprender hasta un 2%, preferiblemente de 0,10% a 1,0%, más preferiblemente de 0,1% a 0,8% y con máxima preferencia de 0,1% a 0,5% en peso de la composición total de dicho alcohol graso ramificado.

#### Disolvente

25 Las composiciones limpiadoras para superficies duras, preferiblemente la composición limpiadora para superficies duras líquida, de la presente invención puede comprender un disolvente, o mezclas de los mismos como un ingrediente opcional.

30 El disolvente adecuado se selecciona del grupo que consiste en: éteres y diéteres que tienen de 4 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 8 a 10 átomos de carbono; glicoles o glicoles alcoxilados; alcoholes aromáticos alcoxilados; alcoholes aromáticos; alcoholes alifáticos alcoxilados; alcoholes alifáticos; C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> hidrocarburos y halohidrocarburos de alquilo y cicloalquilo; C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> éteres de glicol; terpenos; y mezclas de los mismos.

35 Los glicoles adecuados para ser utilizados en la presente invención son según la fórmula HO-CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-OH en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son, independientemente entre sí, H o una cadena hidrocarbonada alifática C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y/o cíclica saturada o insaturada. Los glicoles adecuados para usar en la presente invención son el dodecanoglicol y/o el propanodiol.

40 Los glicoles alcoxilados adecuados para ser utilizados en la presente invención son según la fórmula R-(A)<sub>n</sub>-R<sub>1</sub>-OH en donde R es H, OH, un alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 15 y más preferiblemente de 2 a 10, en donde R<sub>1</sub> es H o un alquilo lineal saturado o insaturado de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 15 y más preferiblemente de 2 a 10, y A es un grupo alcoxi preferiblemente etoxi, metoxi y/o propoxi y n es de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2. Los glicoles alcoxilados adecuados para ser utilizados en la presente invención son metoxi octadecanol y/o etoxietoxietanol.

45

Los alcoholes aromáticos alcoxilados adecuados para ser utilizados en la presente invención son según la fórmula R-(A)<sub>n</sub>-OH en donde R es un grupo arilo sustituido con alquilo o no sustituido con alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 15 y más preferiblemente de 2 a 10, y en donde A es un grupo alcoxi, preferiblemente butoxi, propoxi y/o etoxi y n es un número entero de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2. Los alcoholes aromáticos alcoxilados adecuados son benzoxietanol y/o benzoxipropanol.

50

Alcoholes aromáticos adecuados para ser utilizados en la presente invención son según la fórmula R-OH en donde R es un grupo arilo sustituido con alquilo o no sustituido con alquilo de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 15 y más preferiblemente de 1 a 10, átomos de carbono. Por ejemplo, un alcohol aromático adecuado para su uso en la presente invención es el alcohol bencílico.

55

Los alcoholes alifáticos alcoxilados adecuados para ser utilizados en la presente invención son según la fórmula  $R-(A)_n-OH$  en donde R es un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 15 y más preferiblemente de 3 a 12, en donde A es un grupo alcoxi, preferiblemente butoxi, propoxi y/o etoxi, y n es un número entero de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2. Los alcoholes alifáticos alcoxilados lineales o ramificados adecuados son butoxi-propoxi-propanol (n-BPP), butoxietanol, butoxipropanol (n-BP), etoxietanol, 1-metilpropoxietanol, 2-metilbutoxietanol, o mezclas de los mismos. El butoxi-propoxi-propanol es comercializado con la marca n-BPP<sup>®</sup> por Dow Chemicals. El butoxipropanol es comercializado por Dow Chemicals.

Los alcoholes alifáticos adecuados para ser utilizados en la presente invención son según la fórmula  $R-OH$  en donde R es un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 15 y más preferiblemente de 5 a 12, con la condición de que dicho alcohol alifático ramificado no sea un 2-alquilalcanol, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria. Los alcoholes alifáticos adecuados son metanol, etanol, propanol, isopropanol o mezclas de los mismos.

Los terpenos adecuados para su uso en la presente invención son los terpenos monocíclicos, los terpenos dicíclicos y/o los terpenos acíclicos. Los terpenos adecuados son: D-limoneno; pineno; aceite de pino; terpineno; derivados del terpeno como mentol, terpineol, geraniol, timol; y los tipos de ingredientes citronela o citronelol.

Otros disolventes adecuados incluyen butil diglicol éter (BDGE), hexanodiolos, butiltriglicol éter, alcohol teramílico y similares. El BDGE es comercializado por Union Carbide o por BASF con el nombre registrado Butyl CARBITOL<sup>®</sup>.

Preferiblemente dicho disolvente se selecciona del grupo que consiste en butoxi-propoxi-propanol, butil diglicol éter, alcohol bencílico, butoxipropanol, etanol, metanol, isopropanol, hexanodiolos y mezclas de los mismos. Más preferiblemente dicho disolvente se selecciona del grupo que consiste en butoxi-propoxi-propanol, butil diglicol éter, alcohol bencílico, butoxipropanol, etanol, metanol, isopropanol y mezclas de los mismos. Aún más preferiblemente dicho disolvente se selecciona del grupo que consiste en butil diglicol éter, butoxipropanol, etanol y mezclas de los mismos.

De forma típica, la composición limpiadora para superficies duras líquida de la presente memoria puede comprender hasta un 30%, preferiblemente de 1% a 25%, más preferiblemente de 1% a 20% y con máxima preferencia de 2% a 10% en peso de la composición total de dicho disolvente o mezcla del mismo.

En una realización preferida el disolvente comprendido en la composición limpiadora para superficies duras según la presente invención es un disolvente volátil o una mezcla del mismo, preferiblemente un disolvente volátil o una mezcla del mismo junto con otro disolvente o una mezcla del mismo.

#### Perfumes

Las composiciones limpiadoras para superficies duras de la presente invención pueden comprender un perfume o una mezcla del mismo como un ingrediente opcional muy preferido.

Los perfumes adecuados para su uso en la presente invención incluyen materiales que proporcionan una ventaja estética olfativa y/o enmascaran cualquier olor "químico" que pueda tener el producto.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender un perfume o una mezcla del mismo, en cantidades de hasta 5,0%, preferiblemente en cantidades de 0,01% a 2,0%, más preferiblemente en cantidades de 0,05% a 1,5%, incluso más preferiblemente en cantidades de 0,1% a 1,0%, en peso de la composición total.

#### Aditivos reforzantes de la detergencia

Las composiciones limpiadoras para superficies duras de la presente invención también pueden comprender como ingrediente opcional un aditivo reforzante de la detergencia o una mezcla del mismo.

Entre los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados para su uso en la presente invención se incluyen los policarboxilatos y los polifosfatos y sales de los mismos. De forma típica, las composiciones de la presente invención comprenden hasta un 20,0% en peso de la composición total de un aditivo reforzante de la detergencia o mezclas del mismo, preferiblemente del 0,1% al 10,0% y más preferiblemente de 0,5% a 5,0%.

Inactivador de radicales

Las composiciones de la presente invención pueden comprender un inactivador de radicales.

5 Entre los inactivadores de radicales adecuados para usar en la presente invención se incluyen los conocidos monobencenos y dihidroxibencenos sustituidos y sus análogos, los carboxilatos con fragmentos tipo alquilo y arilo y sus mezclas. Entre los inactivadores de radicales preferidos para usar en la presente invención se incluyen di-terc-butil hidroxitolueno (BHT), hidroquinona, di-terc-butil hidroquinona, mono-terc-butil hidroquinona, terc-butil hidroxi anisol, ácido benzoico, ácido toluico, catecol, t-butil catecol, bencilamina, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil) butano, n-propil-galato o sus mezclas, siendo el inactivador de radicales más preferido el di-terc-butil hidroxitolueno.  
 10 Estos inactivadores de radicales como el N-propil-galato son comercializados por Nipa Laboratories con el nombre comercial Nipanox S1<sup>®</sup>.

Los inactivadores de radicales cuando se usan, están presentes de forma típica en la presente invención en cantidades de hasta 10% y preferiblemente de 0,001% a 0,5% en peso, de la composición total.

15 La presencia de inactivadores de radicales puede mejorar la estabilidad química de las composiciones de la presente invención.

Otros adyuvantes

20 Ejemplos no limitativos de otros adyuvantes son: enzimas como proteasas, hidrótrofos como toluensulfonato sódico, cumensulfonato sódico y xilensulfonato potásico, e ingredientes para mejorar la estética, tales como colorantes, siempre que no afecten negativamente a la formación de películas/vetas. Las composiciones también pueden comprender uno o más pigmentos o tintes coloreados. Los tintes, pigmentos y tintes evanescentes, si los hay, constituirán de 0,1 ppm a 50 ppm en peso de la composición acuosa.

25 Invasado de las composiciones  
 Las composiciones en la presente invención pueden envasarse en diferentes tipos de envases adecuados para detergentes conocidos por el experto en la técnica. Las composiciones líquidas son preferiblemente envasadas en botellas de plástico convencionales para detergente.

30 Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de copolímeros

35 Ejemplo 1.1: Un copolímero de 90% moles de vinilpirrolidona y 10% de moles de SPE

32,2 g de agua se añaden a un matraz de tres cuellos de vidrio de 500 ml, equipado con un mecanismo agitador, un refrigerante y un regulador de la temperatura con un baño de aceite. Con una descarga de nitrógeno, la temperatura del entorno reactivo se lleva a 75 °C. A 75 °C, se añade 0,11 g de 2,2-azobis (2-metilpropionamidina) dicloruro disuelto en 0,6 g de agua. Una solución que contiene 82,1 g de n-vinilpirrolidona, 22,9 g de SPE y 195 g de agua, y otra solución que contiene 1 g de 2,2-azobis (2-metilpropionamidina) diclorhidrato y 20 g de agua se añaden simultáneamente, a continuación, más de 4 y 5 horas respectivamente. Después de estas adiciones, las sacudidas y la temperatura se mantienen más de 4 horas. A continuación, el entorno reactivo se enfría a temperatura ambiente.

Ejemplo 2: Composiciones limpiadoras para superficies duras

45 Los ejemplos siguientes sirven como ejemplo de composiciones limpiadoras para superficies duras según la presente invención, preferiblemente utilizadas en un proceso de limpiar una superficie dura según la presente invención aunque no está previsto que limiten el alcance de la presente invención. Las composiciones limpiadoras para superficies duras que aparecen a continuación se crean combinando los ingredientes que aparecen en la lista en el orden dado utilizando las proporciones que aparecen en la lista para formar mezclas homogéneas (el porcentaje de la solución es en peso de material activo).

50

## ES 2 365 050 T3

<u>Composición</u>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
<u>Tensioactivos no iónicos alcoxilados</u>							
C 9-11 EO5	4,5	-	9,0	4,0	3,0	-	-
	1,5	-	-	6,0	0,5	0,7	-
C12,14 EO5	-	3,5	-	-	-	-	3,0
C10 AO7	-	-	-	2,0	-	-	-
C 9-11 EO8							
<u>Tensioactivos aniónicos</u>							
NaLAS	0,5	0,2	0,4	1,5	0,2	-	0,5
	-	-	-	-	-	0,4	-
Isalchem® AS	1,5	0,7	1,7	3,0	1,4	0,8	0,8
NaCS							
<u>Tensioactivos auxiliares de neutralización</u>							
C12-14 AO	0,2	-	-	-	0,1	0,5	-
<u>Polímeros</u>							
Copolímero I	0,1	0,1	0,15	0,15	0,05	0,075	0,1
<u>Quelantes</u>							
DTPMP	0,1	0,1	0,2	-	0,15	-	0,1
<u>Tampón</u>							
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2	0,4	1,0	1,0	0,6	-	0,5
	1,0	-	0,8	0,7	0,5	1,0	-
Cítrico	0,8	-	0,3	0,4	0,3	0,7	-
Álcali cáustico							
Composición(Continuación)	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
<u>Reguladores de las jabonaduras</u>							
Ácido graso	0,8	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2
Isofol 12®	-	-	-	0,5	-	-	-
<u>Disolventes</u>							
EtOH	-	-	-	-	-	-	1,0
						5,5	3,0
n-BP	-	-	-	-	-	0,7	-
MEA	-	-	-	-	-		
Componentes minoritarios y agua	----	----	hasta	a	100	----	----
pH	9,5	9,5	9,5	9,5	10,0	11,0	9,5

## ES 2 365 050 T3

Composición	H	I	J	K	L	M	N
<u>Tensioactivos no iónicos alcoxilados</u>							
C 9-11 EO5	-	0,2	-	0,1	-	0,1	-
C 9-11 EO8	0,5	0,4	0,5	2,0	2,2	2,2	2,0
<u>Tensioactivos aniónicos</u>							
NaLAS	-	-	-	0,5	-	-	-
Isalchem® AS	2,0	2,5	2,0	-	-	-	0,5
NaCS	-	-	-	0,5	-	-	-
<u>Polímeros</u>							
Copolímero I	0,1	0,05	0,2	0,025	0,1	0,05	0,025
Kelzan T®	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2
<u>Quelantes</u>							
DTPMP	-	-	0,5	-	0,2	0,1	-
<u>Tampón</u>							
Cítrico	3,0	2,7	3,0	2,7	-	-	-
Fosfórico	-	-	-	-	9,0	6,0	6,0
NaOH	-	0,5	-	-	0,1	0,05	0,05
KOH	0,8	-	0,8	0,8	-	-	-
Composición(Continuación)	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>J</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>
<u>Reguladores de las jabonaduras</u>							
Ácido graso	-	0,1	-	0,1	-	-	0,1
Isofol 12®	-	0,1	0,1	-	-	-	0,1
<u>Disolventes</u>							
EtOH	-	-	0,5	-	-	-	-
n-BP	-	1,0	0,5	-	-	-	-
n-BPP	2,0	1,0	10	2,0	-	-	2,0
Componentes minoritarios y agua	----	----	hasta	a	100	----	----
pH	3,6	3,6	3,5	4,0	0,8	0,8	0,8

El copolímero I es un copolímero con 90% de moles de vinilpirrolidona y 10% de moles de SPE, como se obtiene en el ejemplo 1.1

5

C 9-11 EO5 es un tensioactivo no iónico C 9-11 EO5 comercializado por ICI o Shell.

C 9-11 EO8 es un tensioactivo no iónico C 9-11 EO8 comercializado por ICI o Shell.

C12,14 EO5 es un tensioactivo no iónico C12, 14 EO5 comercializado por Huls, A&W o Hoechst.

C10 AO7 es un tensioactivo no iónico alcoxilado comercializado por BASF con el nombre comercial Lutensol XL 70<sup>®</sup>.

5 C12,14 EO21 es un tensioactivo no iónico C12-14 EO21.

NaLAS es sulfonato de alquilbenceno sódico lineal comercializado por A&W.

NaCS es sulfonato de cumeno sódico comercializado por A&W.

10

Isalchem<sup>®</sup> AS es un tensioactivo de sulfato C<sub>12-13</sub> comercializado por Enichem.

C12-14 AO es un tensioactivo de tipo óxido de amina C12-14.

15

DTPMP es un ácido dietilenetriaminapentametilfosfónico comercializado por Solutia.

Isofol 12<sup>®</sup> es 2-butil octanol comercializado por Condea.

n-BP es butoxi propanol normal comercializado por Dow Chemicals.

20

n-BPP es butoxi-propoxi-propanol normal comercializado por Dow Chemicals.

El etanol está comercializado por Condea.

25

MEA es mono-etanolamina comercializada por Condea.

Kelzan T<sup>®</sup> es goma xantano comercializada por Kelco.

El ácido graso es un ácido graso de coco.

30

Estas composiciones limpiadoras para superficies duras se utilizan en un proceso como se describe en la presente memoria y proporcionan una buena capacidad de formación de películas y/o vetas además de una buena capacidad de brillo, cuando se utilizan en una aplicación para limpiar superficies duras. Además, cuando se utilizan en una aplicación para limpiar superficies duras estas composiciones limpiadoras para superficies duras proporcionan una buena capacidad de repelencia a la suciedad además de una buena capacidad de ventaja en la limpieza de mantenimiento. Adicionalmente, estas composiciones limpiadoras para superficies duras muestran unas buenas ventajas en el secado rápido en superficies inclinadas o verticales.

35

Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Por el contrario, salvo que se indique lo contrario, cada una de estas magnitudes significa tanto el valor mencionado como un rango de valores funcionalmente equivalente alrededor de este valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como "40 mm" significa "aproximadamente 40 mm".

40

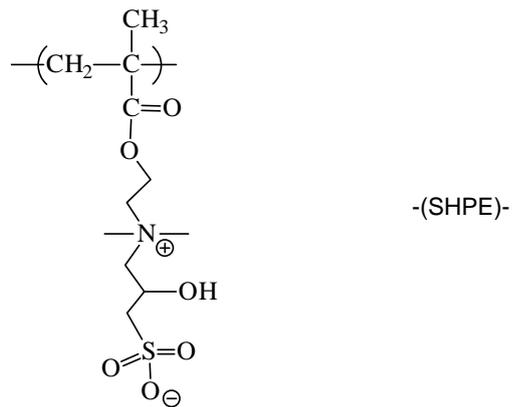
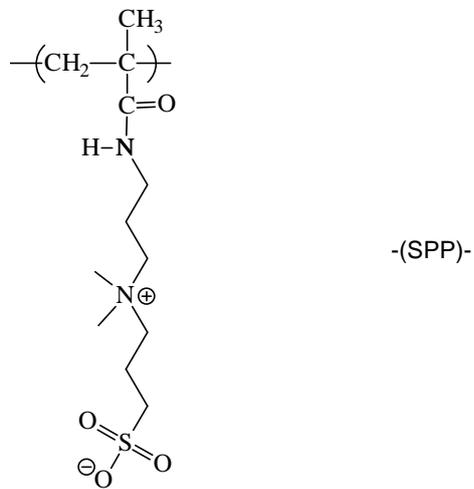
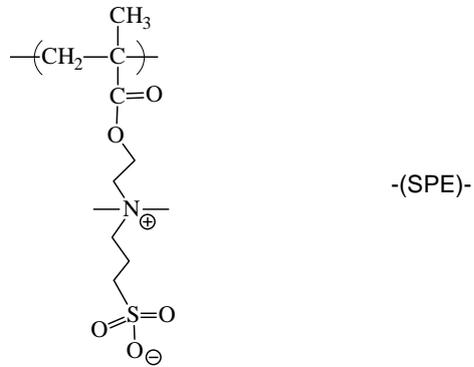
## REIVINDICACIONES

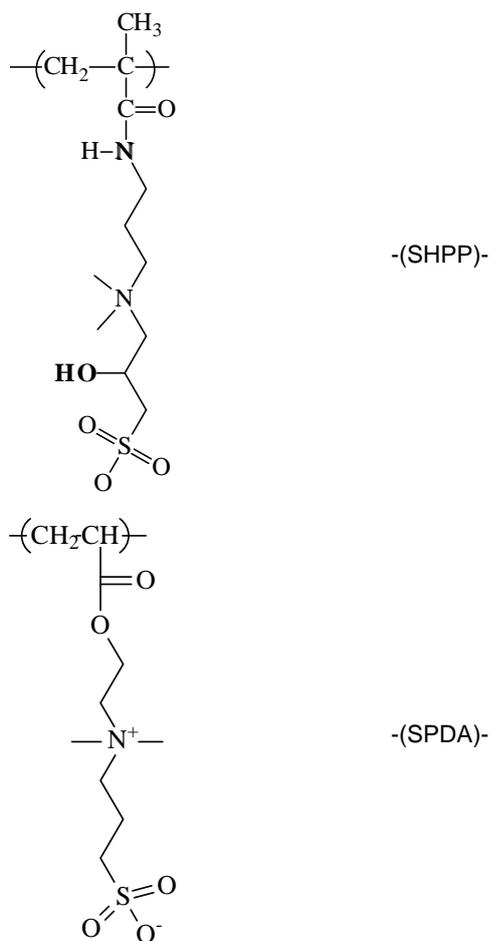
1. Una composición limpiadora para superficies duras que comprende un copolímero, en la que dicho copolímero comprende una unidad de ion híbrido A y otra unidad B, en la que dicha unidad A comprende un grupo betaínico y en la que dicho grupo betaínico de dicha unidad A es un grupo sulfobetáinico, y en la que dicha unidad B se deriva de vinilpirrolidona, y en la que en dicho copolímero dichas unidades A y B representan de 75% a 100%, en moles de las unidades de copolímeros.
2. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero comprende de 1% a 25% en moles de la unidad A, preferiblemente de 3% a 13% y de 75% a 99% en moles de la unidad B, preferiblemente de 87% a 97%.
3. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en dicho copolímero la relación molar entre dichas unidades A y B se encuentra entre 1/99 y 25/75, preferiblemente entre 5/95 y 15/85.
4. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero de forma adicional comprende:
  - unidades no iónicas, hidrófilas o hidrófobas C<sub>N</sub>, y/o
  - unidades aniónicas o potencialmente aniónicas C<sub>A</sub>, y/o
  - unidades catiónicas o potencialmente catiónicas C<sub>C</sub>.
5. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero es un copolímero estadístico.
6. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en dicho copolímero dicho grupo betaínico o mezcla del mismo de dicha unidad A es o son grupos pendientes de dicho copolímero.
7. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en dicho copolímero dichas unidades A y B, preferiblemente con otras unidades, forman una cadena hidrocarbonada de polialquileno, preferiblemente rota por uno o más átomos de nitrógeno o azufre.
8. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en dicho copolímero dicho grupo sulfobetáinico o mezcla del mismo:
  - deriva de al menos un monómero betaínico A seleccionado del grupo que consiste en los siguientes monómeros:
    - alquilsulfonatos de dialquilamonio alquil acrilatos o metacrilatos, acrilamido o metacrilamido, preferiblemente:
      - sulfopropil dimetil amonio etil metacrilato
      - sulfoetil dimetil amonio etil metacrilato
      - sulfobutil dimetil amonio etil metacrilato
      - sulfohidroxipropil dimetil amonio etil metacrilato
      - sulfopropil dimetilamonio propil acrilamida
      - sulfopropil dimetilamonio propil metacrilamida
      - sulfopropil dietil amonio etil metacrilato
      - sulfohidroxipropil dimetil amonio propil metacrilamido
      - sulfohidroxipropil dietil amonio etil metacrilato
    - monómeros betaínicos heterocíclicos, preferiblemente:
      - las sulfobetáinas derivadas de piperacina
      - las sulfobetáinas derivadas de 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina, más preferiblemente 2-vinil (3-sulfopropil) piridinio betaína, 4-vinil (3-sulfopropil) piridinio betaína
      - 1-vinil-3-(3-sulfopropil) imidazolio betaína
    - alquilsulfonatos de alil dialquilamonio alquilo, preferiblemente sulfopropil metil dialil amonio betaína
    - alquilsulfonatos de estireno dialquilamonio alquilo
    - betaínas de anhídridos y dienos etilénicamente insaturados
    - betaínas de acetales cíclicos, preferiblemente ((dicianoetanolato) etoxi) dimetil amonio propil metacrilamida;
  - o es un derivado de una modificación química de unidades de un polímero precursor, preferiblemente mediante la modificación química de un polímero que comprende funciones de

amina pendientes, con la ayuda de un compuesto electrófilo sulfúrico, preferiblemente una sulfona.

9. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en dicho copolímero dicha unidad A se selecciona del grupo que consiste en:

5





y mezclas de los mismos.

10. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero se obtiene mediante una etapa de copolimerización introduciendo:
  - 5 - un monómero A, que contiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo sulfobetáinico,
  - vinilpirrolidona, y
  - una fuente de radicales libres.
11. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero está presente a un nivel de 0,001% a 10% del peso total de dicha composición.
- 10 12. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición es una composición limpiadora para superficies duras líquida.
13. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición de forma adicional comprende un tensioactivo o una mezcla del mismo.
- 15 14. Una composición limpiadora para superficies duras según la reivindicación 13, en la que dicho tensioactivo está presente a un nivel de 0,01% a 20% en peso de la composición.
- 15 15. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición tiene un pH ácido a neutro y preferiblemente de forma adicional comprende un ácido.
- 20 16. Una toallita limpiadora para superficies duras prehumedecida que comprende un sustrato, preferiblemente un sustrato de material no tejido, impregnado con una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
17. Un proceso para limpiar una superficie dura con una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, o una toallita limpiadora para superficies duras prehumedecida según la reivindicación 16.

18. Un proceso para limpiar una superficie dura según la reivindicación 17, en la que dicha superficie dura se selecciona del grupo que consiste en superficies de cuarto de baño, preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en: cerámica, vidrio, esmalte, acero inoxidable y superficies cromadas.
- 5 19. El uso de un copolímero, en un proceso para limpiar una superficie dura con una composición líquida que comprende dicho copolímero, en el que se consigue una buena capacidad de formación de películas y/o vetas y/o brillo y/o una buena capacidad de repelencia a la suciedad y/o una buena capacidad de ventaja en la limpieza de mantenimiento y/o una buena capacidad de secado rápido en superficies inclinadas o verticales, en el que dicho copolímero comprende una unidad de ion híbrido A o una mezcla del mismo y otra  
10 mismo y en la que dicho grupo betaínico de dicha unidad A es un grupo sulfobetaínico o una mezcla del mismo, y en la que dicha unidad B se deriva de vinilpirrolidona.