

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 336**

51 Int. Cl.:

C08F 20/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2004 E 04763167 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **09.05.2007 EP 1781717**

54 Título: **Productos de limpieza que contienen copolímeros**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2013

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE y
LION CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KOMATSU, MASANORI;
MARUYAMA, TAKANOBU;
KABASHIMA, SHIN-ICHIRO;
DAHLMANN, DORIS;
FREY, STEFAN;
DREJA, MICHAEL;
HATTEMER, ERIK y
ZIGANKE, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 394 336 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

Productos de limpieza que contienen copolímeros

5 Esta invención se refiere a un copolímero muy eficaz para limpiar superficies duras, a su utilización como agente antisuciedad y agente de tratamiento superficial y a un producto de limpieza que contiene uno o más de dichos copolímeros y a un método para la obtención de dichos copolímeros.

Antecedentes de la invención

10 Recientemente se han lanzado al mercado muchos tipos de productos de limpieza domésticos para superficies duras. Las superficies duras en cuestión son superficies de cerámica, de vidrio, de metal, de plástico, etc. Las suciedades acumuladas, por ejemplo aceites usados y proteínas, algunas veces son difíciles de eliminar de tales superficies empleando una solución de tensioactivo. En especial las heces son capaces de pegarse a la superficie de la
15 taza del water y las heces adheridas son difíciles de eliminar con la descarga de agua si no se aplica una fuerza mecánica. Por consiguiente, con el fin de prevenir la adherencia y la acumulación de suciedad en las superficies duras se han desarrollado técnicas de modificación de superficies permitan una limpieza más fácil.

20 Ya son conocidas varias composiciones antisuciedad como agentes de tratamiento superficial, que cambian las superficies hidrófobas y las convierten en hidrófilas gracias a la formación de una capa de agua sobre la superficie tratada y, por lo tanto, la suciedad lipófila no se adhiere a la superficie tratada. Sin embargo, los efectos antisuciedad de las superficies hidrófilas formadas con estas composiciones son demasiado débiles para impedir la adherencia de suciedades pegajosas, por ejemplo las heces.

25 Otras composiciones de limpieza del aseo que llevan como ingredientes tensioactivos solubles impiden la acumulación de heces gracias al efecto del tensioactivo. Sin embargo, dado que las composiciones de limpieza que, como ingredientes, contienen tensioactivos solubles, los productos de limpieza resultantes no tienen un efecto antisuciedad duradero.

30 Otras composiciones de limpieza del aseo, por ejemplo las descritas en WO 0234815 A2, contienen polímeros fluorados. Sin embargo, cuando se aplica una composición de este tipo sobre una superficie dura, la superficie se convierte en hidrófoba y, por lo tanto, las gotas de agua tienen tendencia a permanecer en la superficie y formar manchas de suciedad inorgánica sobre la superficie después del secado. Como resultado de ello, las heces tienden a adherirse a las suciedades inorgánicas. De ello resulta que el efecto antisuciedad de tales composiciones no es
35 suficiente para este fin.

40 En EP 1 362 907 se describen composiciones de limpieza de superficies duras que contienen polímeros, por ejemplo los obtenidos por polimerización de monómeros provistos de cargas positivas, negativas o de monómeros carentes de cargas.

En US 2003-0203826 A1 y US 6593288 B1 se describe el uso de polímeros de tratamiento de superficies duras, que contienen dos monómeros obligatorios, uno de ellos es un monómero que contiene un nitrógeno cuaternario y dos restos etilénicamente insaturados, el otro monómero obligatorio es un monómero ácido hidrófilo.

45 En DE 10141006 A1 se describen polímeros anfóteros como agentes antisuciedad que contienen dos monómeros obligatorios, uno de ellos es un monómero ácido carboxílico y el otro es un monómero catiónico.

50 En DE 100 62 355 A1 se describen copolímeros anfóteros, anfífilos, para el tratamiento de superficies, constituidos por monómeros catiónicos, aniónicos e hidrófobos insolubles en agua, que son adecuados para proporcionar un efecto antisuciedad a las superficies duras.

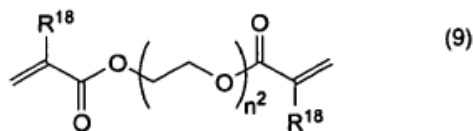
Tal como se ha descrito previamente, con los productos de la técnica anterior no se obtiene un efecto antisuciedad suficiente contra las heces.

55 Resumen de la invención

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar copolímeros muy eficaces, apropiados como componentes de agentes y composiciones de tratamiento superficial, que sean útiles en particular para limpiar superficies duras y, de este modo, permitan superar los inconvenientes de la técnica anterior. Se proporcionan además composiciones limpiadoras que contienen tales copolímeros. Estas composiciones limpiadoras son útiles en particular para
60 tratar superficies duras, en especial superficies cerámicas, para proporcionar un gran efecto antisuciedad a estas superficies, en especial para eliminar las heces. Estas composiciones tienen con preferencia un efecto más duradero, si se comparan con los compuestos del estado de la técnica.

65 Después de intensas investigaciones realizadas con el fin de resolver los problemas recién descritos, los inventores han resuelto los problemas empleando un copolímero obtenido por copolimerización por lo menos de tres monóme-

ros etilénicamente insaturados. En una primera forma de ejecución de la invención se proporciona un copolímero, que puede obtenerse por copolimerización de las siguientes cantidades de monómeros etilénicamente insaturados: del 5 al 99 % en peso de uno o más monómeros vinílicos aniónicos (A); del 0,01 al 50 % en peso de uno o más monómeros vinílicos (B), que contienen un grupo amonio cuaternario o grupo amonio terciario; opcionalmente del 0,5 al 80 % en peso de uno o más monómeros vinílicos hidrófilos no iónicos (C); del 0,1 al 15 % en peso de uno o más monómeros vinílicos polifuncionales (F) de la fórmula general (9),



en la que R^{18} significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono y n^2 significa un número de 1 a 20; del 0 al 30 % en peso de uno o más monómeros vinílicos hidrófobos (D); y del 0 al 20 % en peso de uno o más monómeros vinílicos (E) que contienen restos silicona, la suma de los monómeros (A), (B), (C), (D), (E) y (F) tiene que ser igual al 100 % en peso.

En una segunda forma de ejecución, la invención se refiere al uso de los copolímeros de la invención como agentes de tratamiento superficial y agentes antisuciedad.

En una tercera forma de ejecución, esta invención se refiere también a una composición que contiene el copolímero de la invención, que es útil en particular para limpiar las superficies duras de objetos sanitarios, pero no se limita a ello.

En otra forma de ejecución se proporciona un método para obtener los copolímeros de la invención.

Descripción detallada

Copolímeros de la invención

Los copolímeros de la invención pueden obtenerse por cualquier método habitual de polimerización que pueda aplicarse a la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados. Para obtener los copolímeros pueden aplicarse por ejemplo métodos tales como la polimerización en solución, polimerización en masa y otros métodos de polimerización que los expertos en química macromolecular ya conocen. En general, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida aprox. entre 30°C y 110°C, en presencia de fotoiniciadores. El medio de reacción es con preferencia un disolvente hidrófilo, p.ej. agua o una mezcla de agua con uno o más disolvente hidrófilos. La reacción se lleva a cabo con preferencia en atmósfera de gas inerte, por ejemplo nitrógeno. Los pesos moleculares promedio numéricos preferidos de los copolímeros de la invención se sitúan con preferencia entre 10.000 y 1.000.000 g/mol, con mayor preferencia entre 40.000 y 300.000 g/mol. En general, los copolímeros son aptos con preferencia para proporcionar a las superficies duras un recubrimiento hidrófilo, con preferencia cargado negativamente. Además, los copolímeros de la invención son también aptos para proporcionar un excelente aspecto brillante a las superficies cerámicas duras. Los copolímeros de la invención empleados con preferencia proporcionan a las superficies una energía superficial superior a 50 mN/m, en particular superior a 75 mN/m y presentan ángulos de contacto con respecto al agua inferior a 30°, en particular inferiores a 10° y ángulos de contacto con respecto al diiodometano inferior a 40°, en particular inferiores a 20°.

A continuación se presentan con mayor detalle los monómeros (A), (B), (C), (D), (E) y (F) que pueden utilizarse para la reacción de polimerización. Sin embargo, los monómeros que figuran en las listas siguientes son solamente ejemplos apropiados y no se pretende limitar el alcance de la invención a los monómeros individuales mencionados.

Monómeros (A)

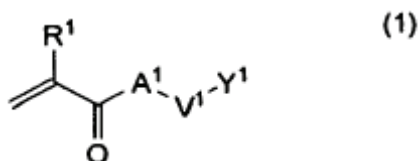
Los monómeros vinílicos aniónicos (A) que pueden utilizarse en esta invención son monómeros vinílicos que tienen grupos aniónicos o grupos que proporcionan una carga negativa después de la formación de la sal. Son ejemplos de ello los monómeros vinílicos que tienen grupos carboxilo y sus sales, o los monómeros vinílicos que contienen grupos ácido sulfónico o sus sales.

Como monómeros vinílicos que tienen un grupo carboxilo pueden emplearse p.ej. el ácido (met)acrílico, ácido maleico o ácido fumárico. En esta descripción, ácido (met)acrílico incluye no solo al ácido acrílico sino también al ácido metacrílico. En el caso de que se emplee una forma salinizada, el término sal, forma salinizada o forma de sal indica cualquier sal de metales alcalinos o cualquier sal de amonio. Las sales de metales alcalinos y las sales de amonio incluyen p.ej. las sales sódicas, potásicas, amónicas, de etanolamina y de trietilamina. Las sales pueden utilizarse solas o en combinación o en combinación con ácidos.

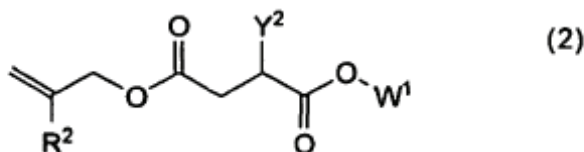
La forma de sal de los copolímeros puede obtenerse también por neutralización de los polímeros de tipo ácido con hidróxidos alcalinos o amoníaco.

Los ejemplos de monómeros vinílicos que tienen grupos carboxilo y sus sales incluyen al ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, acrilato sódico, acrilato potásico, metacrilato sódico, metacrilato potásico, maleato sódico, maleato potásico, fumarato sódico, fumarato potásico, acrilato amónico, metacrilato amónico, maleato amónico, fumarato amónico, sal de metanolamina del ácido acrílico, sal de metanolamina del ácido metacrílico, sal de monoetanolamina del ácido maleico, sal de monoetanolamina del ácido fumárico. Se emplean con preferencia el ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato sódico, metacrilato sódico, sal de monoetanolamina del ácido acrílico y sal de monoetanolamina del ácido metacrílico.

Como monómeros vinílicos que contienen grupos ácido sulfónico pueden utilizarse el ácido vinil-estireno-sulfónico o compuestos que tengan con preferencia la fórmula general (1) o (2). Pueden utilizarse también sus sales de metales alcalinos y sus sales amónicas.



En la fórmula general (1), R^1 significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono, Y^1 significa un grupo ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) o sulfonato, A^1 significa un átomo de oxígeno o NH y V^1 significa un grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 15 átomos de carbono o una cadena alquileo ramificada o una cadena de hidrocarburo insaturado.



En la fórmula general (2), R^2 significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono, Y^2 significa un grupo ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) o sulfonato. W^1 significa un grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo alicíclico o un grupo alquileo lineal de 2 a 20 átomos de carbono o una cadena alquileo ramificada o un grupo alqueno alicíclico.

Son ejemplos de sales las sales alcalinas, tales como las sales sódicas, potásicas, amónicas, sales de monoetanolamina y sales de trietilamina. Las sales pueden utilizarse solas o en combinación con ácidos.

La forma de sal de los copolímeros puede obtenerse también por neutralización de copolímeros de tipo ácido con hidróxidos alcalinos o amoníaco.

Los monómeros vinílicos que tienen grupos ácido sulfónico, representados en la fórmula general (1), incluyen el ácido acrilamidometanosulfónico, ácido metacrilamidometanosulfónico, ácido acrilamidoetanosulfónico, ácido metacrilamidoetanosulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, ácido metacrilamidopropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido acriloximetanosulfónico, ácido acriloxietanosulfónico, ácido metacriloxietanosulfónico, ácido acriloxipropanosulfónico, ácido metacriloxipropanosulfónico.

Los monómeros vinílicos, que tienen grupos sulfonato, incluyen el acrilamidometanosulfonato sódico, metacrilamidometanosulfonato sódico, acrilamidoetanosulfonato sódico, metacrilamidoetanosulfonato sódico, acrilamidopropanosulfonato sódico, metacrilamidopropanosulfonato sódico, 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico, 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico, acrilamidometanosulfonato potásico, metacrilamidometanosulfonato potásico, acrilamidoetanosulfonato potásico, metacrilamidoetanosulfonato potásico, acrilamidopropanosulfonato potásico, metacrilamidopropanosulfonato potásico, 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato potásico, 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfonato potásico, sal de trietilamina del ácido acrilamidometanosulfónico, sal de trietilamina del ácido metacrilamidometanosulfónico, sal de trietilamina del ácido acrilamido-etanosulfónico, sal de trietilamina del ácido metacrilamidoetanosulfónico, sal de trietilamina del ácido acrilamidopropanosulfónico, sal de trietilamina del ácido metacrilamidopropanosulfónico, sal de trietilamina del 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, sal de trietilamina del 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfonato, sal de trietilamina del acriloximetanosulfonato, sal de trietilamina del acriloxietanosulfonato, sal de trietilamina del metacriloxietanosulfonato, sal de trietilamina del acriloxipropanosulfonato, sal de trietilamina del metacriloxipropanosulfonato.

Los monómeros vinílicos, que tienen grupos ácido sulfónico y sus sales, representados en la fórmula general (1), incluyen con preferencia al ácido acrilamidometanosulfónico, acrilamidometanosulfonato sódico, sal de trietilamina del ácido acrilamidometanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico (AMPS), sal de trietilamina del 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, ácido metacrilamidometanosulfónico, metacrilamidometanosulfonato sódico, sal de trietilamina del ácido metacrilamidometanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico, sal de trietilamina del 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfonato, con mayor preferencia el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico, sal de trietilamina del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico, sal de trietilamina del 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfonato. Se emplea con preferencia el AMPS.

Los monómeros vinílicos, que tienen grupos ácido sulfónico y sus sales, representados en la fórmula general (2), incluyen el sulfosuccinato de mono-n-butil-monoalilo, la sal sódica del sulfosuccinato de mono-n-butil-monoalilo, la sal potásica del sulfosuccinato de mono-n-butil-monoalilo, sal de trietilamina del sulfosuccinato de mono-n-butil-monoalilo, el sulfosuccinato de mono-n-hexil-monoalilo, la sal sódica del sulfosuccinato de mono-n-hexil-monoalilo, la sal potásica del sulfosuccinato de mono-n-hexil-monoalilo, sal de trietilamina del sulfosuccinato de mono-n-hexil-monoalilo, el sulfosuccinato de monociclohexil-monoalilo, la sal sódica del sulfosuccinato de monociclohexil-monoalilo, la sal potásica del sulfosuccinato de monociclohexil-monoalilo, sal de trietilamina del sulfosuccinato de monociclohexil-monoalilo, el sulfosuccinato de mono-2-etilhexilmonoalilo, la sal del sulfosuccinato de mono-2-etilhexil-monoalilo, la sal potásica del sulfosuccinato de mono-2-etilhexil-monoalilo, la sal de trietilamina del sulfosuccinato de mono-2-etilhexilmonoalilo, el sulfosuccinato de mono-n-octil-monoalilo, la sal sódica del sulfosuccinato de mono-n-octilmonoalilo, la sal potásica del sulfosuccinato de mono-n-octil-monoalilo, sal de trietilamina del sulfosuccinato de mono-n-octil-monoalilo, el sulfosuccinato de mono-n-lauril-monoalilo, la sal sódica del sulfosuccinato de mono-n-lauril-monoalilo (LMAS), la sal potásica del sulfosuccinato de mono-n-lauril-monoalilo, sal de trietilamina del sulfosuccinato de mono-n-lauril-monoalilo, el sulfosuccinato de mono-n-estearil-monoalilo, la sal sódica del sulfosuccinato de mono-n-estearil-monoalilo sulfosuccinato, la sal potásica del sulfosuccinato de mono-n-estearil-monoalilo, sal de trietilamina del sulfosuccinato de mono-n-estearil-monoalilo.

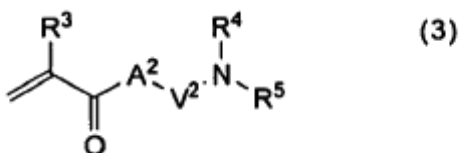
En el caso de los monómeros vinílicos aniónicos recién descritos se emplean con preferencia el sulfosuccinato de mono-n-octil-monoalilo, la sal sódica del sulfosuccinato de mono-n-octil-monoalilo, el sulfosuccinato de mono-n-lauril-monoalilo, la sal sódica del sulfosuccinato de mono-n-laurilmonoalilo, con mayor preferencia el sulfosuccinato de mono-n-lauril-monoalilo, la sal sódica del sulfosuccinato de mono-n-lauril-monoalilo.

Los monómeros vinílicos aniónicos pueden utilizarse solos o en forma de combinación de dos o más de los mismos.

Los monómeros (A) se emplean en la reacción de polimerización en una cantidad del 5 al 99 % en peso, con mayor preferencia del 25 al 99 % en peso y con preferencia especial del 30 al 95 % en peso, incluso con mayor preferencia del 35 al 95 % en peso o del 80 al 95 % en peso, porcentajes referidos al peso de la suma de los monómeros empleados en la reacción de polimerización.

Monómeros (B)

En lo tocante a los monómeros vinílicos que tienen grupos amonio cuaternarios o grupo amonio terciarios (B), la estructura preferida de los monómeros (amino terciario)-vinílicos (B) se representa en la fórmula general (3).

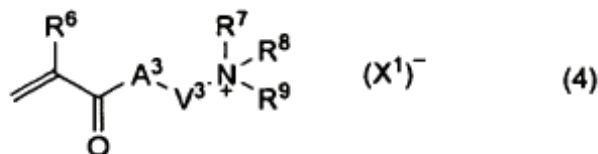


En la fórmula general (3), R^3 significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono. A^2 significa oxígeno o NH. V^2 significa un resto alquilo lineal o alquileo ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono o un resto alquenoileno insaturado lineal o ramificado que tiene de 2 a 15 átomos de carbono. R^4 o R^5 significan un grupo alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono, y R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes.

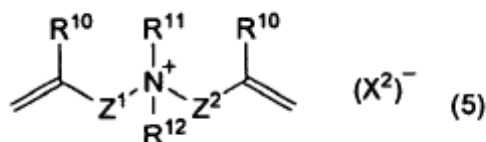
Los ejemplos típicos de monómeros vinílicos son el acrilato de dimetilamino-etilo, metacrilato de dimetilamino-etilo (DMEMA), acrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetil-aminopropilo, acrilato de dimetilaminobutilo, metacrilato de dimetilaminobutilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetil-metacrilamida, dimetilaminopropil-acrilamida (DMAPA), dimetilaminopropil-metacrilamida (DMAPMA), dimetilaminobutil-acrilamida, dimetilaminobutil-metacrilamida, dietilaminoetil-acrilamida, dietilaminoetil-metacrilamida. Se emplean con preferencia la DMAPA y la DMAPMA, se emplea con preferencia especial la DMAPMA.

Otros compuestos preferidos son el metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilamino-etilo, dimetilamino-etil-metacrilamida, dimetilaminoetil-acrilamida y con mayor preferencia pueden utilizarse el metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetilaminoetil-metacrilamida.

- 5 La estructura preferidas de los monómeros vinílicos que tienen grupos amonio cuaternarios se representan en las fórmulas generales (4) y (5).



- 10 En la fórmula general (4), R⁶ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y A³ significa oxígeno o NH, y V³ significa un grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 15 átomos de carbono o un grupo alqueni- leno lineal o ramificado de 2 a 15 átomos de carbono; R⁷, R⁸ y R⁹ significan grupos alquilo de 1 ó 2 átomos de car- bono, y X¹ significa un contraanión; R⁷, R⁸ y R⁹ pueden ser iguales o diferentes.



- 15 En la fórmula general (5), R¹⁰ tiene el significado definido para R⁶ en la fórmula general (4), R¹¹ y R¹² tienen los significados definidos para R⁸ y R⁹ en la fórmula general (4), y X² tiene el significado definido para X¹ en la fórmula general (4). Z¹ y Z² significan grupos alquileo lineales de 1 a 3 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferen- tes. Además, los dos restos R¹⁰ del monómero de la fórmula general (5) pueden ser iguales o diferentes.

- 20 En lo tocante a los contraiones de la fórmula general (4) son apropiados p.ej. el haluro, sulfato y los iones de ácidos orgánicos. Son especialmente indicados para este fin el cloruro, bromuro, sulfato y citrato.

- 25 Los ejemplos típicos son los siguientes compuestos que tienen el cloruro como contraión, p.ej. el cloruro de acriloxietiltrimetilamonio, cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio, cloruro de acriloxipropiltrimetilamonio, cloruro de metacri- loxipropiltrimetilamonio, cloruro de acriloxibutiltrimetilamonio, cloruro de metacriloxibutiltrimetilamonio, cloruro de acriloxietiltriethylamonio, cloruro de metacriloxietiltriethylamonio, cloruro de acrilamidoetiltrimetilamonio, cloruro de metacrilamidoetiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidobutiltrimetilamonio, cloruro de metacrilamidobutiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidoetiltriethylamonio, cloruro de metacrilamidoetiltriethylamonio. Se emplean con preferencia el cloruro de acriloxietiltrimetilamonio, cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de metacrilamidopropil- trimetilamonio (MAPTAC), con mayor preferencia el cloruro de acriloxietiltrimetilamonio, cloruro de metacrilamidopropil- trimetilamonio y cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (AAPTAC). Sin embargo, esta invención no se limita a los cloruros. En la fórmula general (5) se representan monómeros vinílicos bidentados que contienen un grupo un grupo amonio cuaternario. En el caso de los compuestos de la fórmula general (5), los contraiones pueden ser p.ej. el haluro, sulfato e iones ácido orgánicos, con preferencia el cloruro, bromuro, sulfato y citrato.

- 40 Los ejemplos típicos son el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), bromuro de dialildimetilamonio, cloruro de dialildietilamonio, bromuro de dialildietilamonio, con preferencia el cloruro de dialildimetilamonio, bromuro de dialildi- metilamonio, con mayor preferencia el bromuro de de dialildimetilamonio. Los monómeros vinílicos que tienen gru- pos amonio cuaternarios y grupos amonio terciarios pueden utilizarse solos o en forma de combinación de dos o más de ellos.

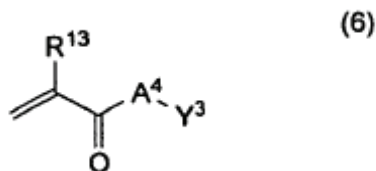
- 45 Los monómeros (B) se emplean en la reacción de polimerización en una cantidad del 0,01 al 50 % en peso, con preferencia del 0,01 al 40 % en peso, con mayor preferencia del 0,05 al 30 % en peso, con mayor preferencia inclu- so del 0,2 a menos del 20 % en peso, y con preferencia especial del 1 al 9 % en peso o del 1 al 4 % en peso, por- centajes referidos al peso de la suma de los monómeros empleados en la reacción de polimerización. Otras cantida- des convenientes de monómeros (B) son p.ej. del 1 al 30 % en peso. En general, la cantidad de monómero (B) es baja, pero lo suficientemente elevada para proporcionar una ampliación de la duración del efecto antisuciedad.

50

Monómeros (C)

Los monómeros vinílicos hidrófilos (C) poseen propiedades hidrófilas y tienen con preferencia la estructura de la fórmula general (6)

5



en la que: R¹³ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y A⁴ significa un átomo de oxígeno o NH. Y³ significa con preferencia (CH₂CH₂O)_nB¹, en el que n¹ significa con preferencia un número de 1 a 60 y B¹ significa con preferencia hidrógeno o un grupo metilo. Aparte de los grupos poli(óxido de etileno) pueden estar presentes otros grupos poli(óxido de alquileo), p.ej. poli(óxido de propileno) o poli(óxido de butileno).

10

Los ejemplos típicos de los compuestos de la fórmula general (6) son el metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (en el que n¹ es un número de 1 a 30), y con preferencia el metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (en el que n¹ es el número 4, 9, 23 ó 45).

15

Los pesos moleculares de los monómeros (C) se sitúan con preferencia hasta aprox. 15.000 g/mol, con mayor preferencia entre 300 y 12.000 g/mol, con preferencia especial entre 300 y 2.500 g/mol.

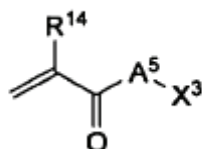
20

Los monómeros (C) se emplean en la reacción de polimerización en una cantidad del 0,5 al 80 % en peso, con mayor preferencia del 1 al 60 % en peso, con preferencia especial del 2 al 30 % en peso, y con mayor preferencia todavía del 10 al 30 % en peso, porcentajes referidos al peso de la suma de los monómeros empleados en la reacción de polimerización.

25 Monómeros (D)

Los monómeros vinílicos hidrófobos (D) poseen propiedades hidrófobas y tienen con preferencia la estructura de la fórmula general (7).

(7)



30

en la que: R¹⁴ tiene el significado definido para R¹³ en la fórmula general (6), A⁵ tiene el significado definido para A⁴ en la fórmula general (6) y X³ significa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono.

35

Los ejemplos típicos de compuestos que tienen la estructura general (7) son los (met)acrilatos de alquilo, tales como el acrilato de metilo, metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo (2EHMA), acrilato de octilo, metacrilato de octilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, propilacrilamida, propilmetacrilamida, butilacrilamida, butilmetacrilamida, hexilacrilamida, hexilmetacrilamida, octilacrilamida, octilmetacrilamida, laurilacrilamida, laurilmetacrilamida, con preferencia el acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, con mayor preferencia el acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo. Pueden emplearse también las correspondientes alquil(met)acrilamidas.

45

El monómero vinílico hidrófobo (D) puede utilizarse solo o en forma de combinación de dos o más de los mismos.

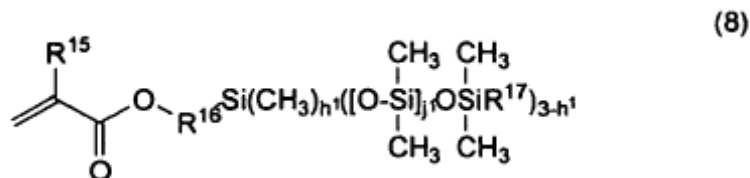
Los monómeros (D) se emplean opcionalmente en la reacción de polimerización en una cantidad de hasta el 30 % en peso, con mayor preferencia del 0,01 al 10 % en peso, y con preferencia especial del 0,1 al 1 % en peso, porcentajes referidos al peso de la suma de los monómeros empleados en la reacción de polimerización. En general, la

50

cantidad de monómero (D) es baja, pero lo suficientemente elevada para proporcionar una ampliación de la duración del efecto antisuciedad.

Monómeros (E)

5 Los monómeros vinílicos (E), que tienen restos silicona, son con preferencia compuestos que tienen la fórmula general (8)



10 En la fórmula general (8), R¹⁵ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y R¹⁶ significa un grupo alquilo de 1 a 6, con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono, que tiene un grupo éter. R¹⁷ significa un grupo alquilo que tiene de 1 a 30, con preferencia de 1 a 22 átomos de carbono, o un grupo alquilo fluorado que tiene de 1 a 22 átomos de carbono. El valor de h¹ es 1 ó 2, y j¹ es un número de 0 a 500, con preferencia de 0 a 300.
 15 Puede utilizarse con preferencia por ejemplo el PDMS1 (R¹⁵ = CH₃, R¹⁶ = (CH₂)₃, R¹⁷ = CH₃, h¹ = 2, j¹ ~ 13).

Los macrómeros de silicona descritos en la fórmula general (8) pueden utilizarse solos o en forma de combinación de dos o más de los mismos.

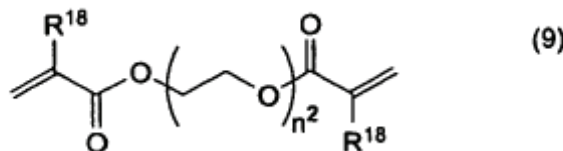
20 El peso molecular promedio de los macrómeros de silicona, determinado por cromatografía GPC, se sitúa con preferencia entre 100 y 40000 g/mol, con mayor preferencia entre 200 y 20000 g/mol, con lo cual aportan una excelente durabilidad al polímero y solubilidad del polímero en el disolvente de la polimerización.

25 Los monómeros (E) se emplean opcionalmente en la reacción de polimerización en una cantidad de hasta el 20 % en peso, porcentaje referido al peso de la suma de los monómeros empleados en la reacción de polimerización.

Monómeros (F)

30 Un monómero vinílico polifuncional (F) empleado en esta invención es un monómero vinílico que tiene grupos funcionales polimerizables, empleándose en esta invención compuestos que tienen dos grupos funcionales. Estas moléculas pueden servir para reticular el copolímero y por ello son adecuadas para conferir al copolímero un efecto antisuciedad con una ampliación deseada de su duración.

35 Es deseable emplear monómeros polifuncionales que tengan uno o más restos hidrófilos en su molécula. El monómero vinílico polifuncional (F) tiene la fórmula general (9), que representa un ejemplo típico de monómero bifuncional.



40 En la anterior fórmula general (9), R¹⁸ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y n² significa un número de 1 a 20.

45 Entre los monómeros polifuncionales pueden utilizarse con preferencia los monómeros que se ajustan a la fórmula general (9), son más preferidos los monómeros que como grupo R¹⁸ tienen hidrógeno o metilo y n² adopta un valor de 1 a 15. Se puede emplear con preferencia por ejemplo el PEG400DA (R¹⁸ = H, n² = 8).

Los monómeros (F) se emplean en la reacción de polimerización en una cantidad del 0,1 al 15 % en peso, con mayor preferencia del 0,1 al 5 % en peso y con preferencia especial del 0,1 al 2 % en peso, porcentajes referidos al peso de la suma de los monómeros empleados en la reacción de polimerización.

50 Composiciones de limpieza

5 Aparte de los copolímeros de la invención, obtenidos por polimerización de los monómeros anteriores, las composiciones de limpieza de la invención pueden contener opcionalmente más ingredientes adicionales. Los ingredientes adicionales apropiados son p.ej. ácidos y bases para ajustar el pH de la composición, tensioactivos, disolventes, sustancias portadoras (builders), espesantes, fragancias, colorantes y otros ingredientes habituales de productos de limpieza, que los expertos ya conocen. Tales ingredientes adicionales aparecen en la lista siguiente.

Ingredientes adicionales de las composiciones de limpieza

10 Las composiciones de limpieza de la invención pueden ajustarse a un pH ácido, neutro o básico y por consiguiente normalmente tendrán un pH comprendido entre 0 y 14, con preferencia entre 0 y 7 y en particular entre 1 y 4. Para ajustar el pH, la composición puede contener uno o más ácidos inorgánicos u orgánicos y/o una o más bases. En este contexto hay que tomar en consideración que cuanto más bajo se el pH, tanto mayor será la capacidad de disolver la cal que tendrá la composición y al mismo tiempo tanto más intenso será el ataque de la composición a las superficies duras metálicas.

15 Ácidos y bases

20 Son ácidos idóneos, en particular, el ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido amidosulfónico y los ácidos inorgánicos siguientes: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y sus mezclas. Son especialmente preferidos los ácidos elegidos entre el grupo formado por el ácido amidosulfónico, ácido cítrico, ácido fórmico y ácido láctico. Las bases preferidas provienen del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, en especial los hidróxidos de metales alcalinos, entre ello son especialmente preferidos el hidróxido potásico y en especial el hidróxido sódico. Otros compuestos básicos son p.ej. las aminas, p.ej. la monoetanolamina o la trietanolamina.

25 Agentes que amplían la duración

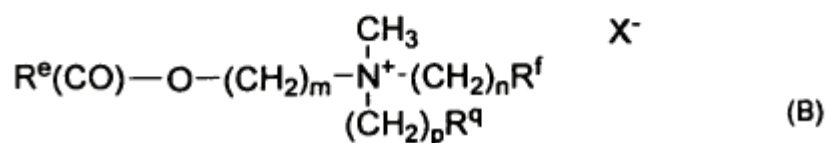
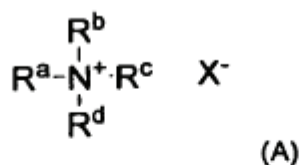
30 Los inventores presentes han encontrado que la duración del efecto de las composiciones, es decir, la persistencia de la acción de eliminación de la suciedad puede intensificarse (ampliarse) añadiendo con preferencia hasta un 10 % en peso, con mayor preferencia del 0,1 al 5 % en peso de uno o más polialquilenglicoles, con preferencia polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio numérico comprendido con preferencia entre 200 y 600.000 g/mol, con mayor preferencia entre 8.000 y 200.000 g/mol y con preferencia especial entre 10.000 y 50.000 g/mol. En lugar de los polietilenglicoles preferidos pueden emplearse también otros polialquilenglicoles, por ejemplo polipropilenglicoles, polibutilenglicoles o mezclas de polialquilenglicoles, por ejemplo polipropilén-/polietilenglicoles.

35 Tensioactivos

40 En las composiciones de la presente invención pueden estar presentes todo tipo de tensioactivos conocidos, por ejemplo tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos o basados en la betaina. Son especialmente preferidos los tensioactivos aniónicos y los no iónicos. La cantidad de los tensioactivos se sitúa con preferencia entre el 0,001 y el 10 % en peso, con mayor preferencia entre el 0,01 y el 5 % en peso y con preferencia especial entre el 0,1 y el 3 % en peso.

45 Tensioactivos catiónicos

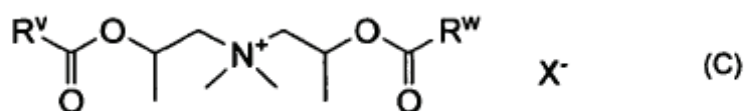
En la composición acuosa de limpieza de la invención pueden emplearse opcionalmente todos los tensioactivos catiónicos que no interfieran en la acción del copolímero según la invención. Los tensioactivos catiónicos idóneos son p.ej. los compuestos de amonio cuaternario de las fórmulas (A) y (B)



50 en las que: en la fórmula (A) los restos R^a y R^b indican restos alquilo ácidos que tienen de 12 a 24 átomos de car-

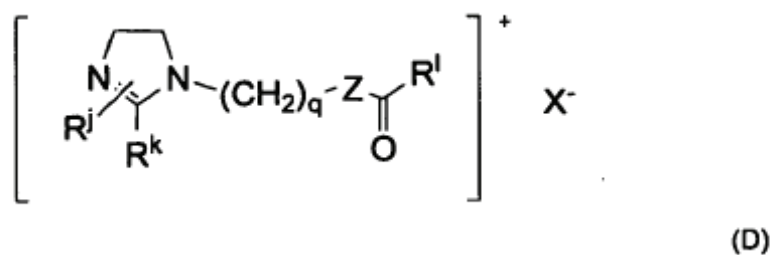
bono, R^c indica un resto alquilo C₁-C₄ saturado o un resto hidroxialquilo C₁-C₄ saturado, R^d indica un resto aromático o un resto igual a R^a, R^b o R^c. X⁻ indica un ion haluro, metosulfato, metofosfatos, fosfato o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos catiónicos de la fórmula (B) son el cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de di(sebo)dimetilamonio o el cloruro de dihexadecilamonio. Los compuestos de la fórmula (B) son los llamados esterquats. Los esterquats se caracterizan por una biodegradabilidad excelente. En la fórmula (B), R^e significa un resto alquilo alifático de 12 a 22 átomos de carbono y 0, 1, 2 ó 3 dobles enlaces; R^f significa hidrógeno, OH u O(CO)R^h, R^g con independencia de R^h significa hidrógeno, OH u O(CO)R^l, dichos R^h y R^l con independencia entre sí significan en cada caso un resto alquilo alifático de 12 a 22 átomos de carbono y 0, 1, 2 ó 3 dobles enlaces. m, n y p significan en cada caso con independencia entre sí el número 1, 2 ó 3. X⁻ puede significar un ion haluro, metosulfato, metofosfato, fosfato o mezclas de los mismos. Son preferidos los compuestos, que contienen como resto R^f el grupo O(CO)R^h y como restos R^e y R^h contienen restos alquilo de 16 a 18 átomos de carbono. Son especialmente preferidos los compuestos, en los que R^g significa además OH. Son ejemplos de compuestos de la fórmula (B) el metosulfato de metil-N-(2-hidroxietil)-N,N-di(sebo-acil-oxietil)amonio, el metosulfato de bis-(palmitoil)-etil-hidroxietil-metil-amonio o el metosulfato de metil-N,N-bis(aciloxietil)-N-(2-hidroxietil)amonio. Cuando se emplean compuestos cuaternarios de la fórmula (B), que tienen una cadena alquilo insaturada, entonces son preferidos los grupos acilo, cuyos ácidos grasos correspondientes tienen un índice de yodo entre 5 y 80, con preferencia entre 10 y 60 y en especial entre 15 y 45 y una proporción de isómeros cis/trans (en % en peso) mayor que 30:70, con preferencia mayor que 50:50 y en especial mayor que 70:30. Los ejemplos de productos comerciales son los metosulfatos de metilhidroxialquildialcooilalquilamonio que la empresa Stepan suministra con los nombre comerciales de Stepantex[®] y los productos de Cognis suministrados con el nombre de Dehyquart[®] o los productos de Goldschmidt-Witco suministrados con el nombre de Rewoquat[®].

Otros compuestos preferidos son los diesterquats de la fórmula (C), que se suministran con los nombres comerciales de Rewoquat[®] W 222 LM y CR 3099, respectivamente.



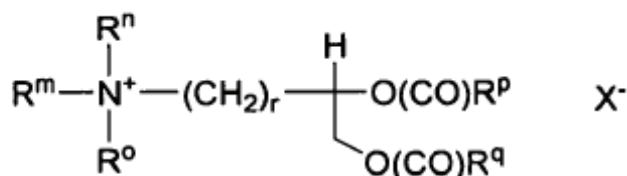
R^v y R^w con independencia entre sí significan en cada caso un resto alifático de 12 a 22 átomos de carbono, que tiene 0, 1, 2 ó 3 dobles enlaces.

Además de los compuestos catiónicos descritos previamente pueden utilizarse otros compuestos catiónicos ya conocidos, por ejemplo los compuestos de imidazolinio cuaternario de la fórmula (D),



en la que R^l significa H o un resto alquilo saturado de 1 a 4 átomos de carbono, R^k y R^l con independencia entre sí significan en cada caso un resto alquilo alifático, saturado o insaturado, de 12 a 18 átomos de carbono, R^k puede significar también como alternativa O(CO)R^u, dicho R^u significa un resto alquilo alifático, saturado o insaturado, de 12 bis 18 átomos de carbono, y Z significa un grupo NH- u oxígeno y X⁻ es un anión. q es un número entero de 1 a 4.

Otros compuestos catiónicos cuaternarios preferidos son los que se ajustan a la fórmula (E)



(E)

en la que R^m , R^n y R^o con independencia entre sí significa un resto alquilo, alquenilo o hidroxialquilo C_{1-4} , R^p y R^q se eligen en cada caso con independencia entre sí y significan un grupo alquilo C_{8-28} y u es un número entre 0 y 5.

Además de los compuestos de las fórmulas (A) y (B) pueden utilizarse también compuestos de amonio cuaternario de cadena corta, solubles en agua, por ejemplo el metosulfato de trihidroxietilmetilamonio, los cloruros de alquiltrimetilamonio, los cloruros de dialquildimetilamonio, los cloruros de trialquilmetilamonio, p.ej. el cloruro de cetiltrimetilamonio, el cloruro de esteariltrimetilamonio, el cloruro de diestearildimetilamonio, el cloruro de laurildimetilamonio, el cloruro de laurildimetilbencilamonio y el cloruro de tricetilmetilamonio.

Son también apropiados los compuestos de alquilamina protonados, que tienen efecto suavizante, al igual que los compuestos previos de síntesis protonados, no cuaternarios, de los emulsionantes catiónicos.

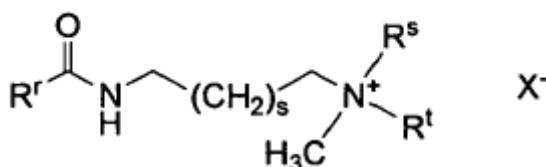
Otros compuestos catiónicos, que son idóneos para utilizarse en las composiciones de la invención, son los hidrolizados proteicos cuaternarios.

Pertenecen a los polímeros catiónicos apropiados los polímeros de tipo Polyquaternium, como son los polímeros definidos en el CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance, Inc., 1997), en especial también los llamados merquats, por ejemplo el Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-10 (Ucare Polymer IR 400; Amerchol), los copolímeros de Polyquaternium-4, como son los copolímeros injertados sobre un bastidor o estructura de celulosa y los grupos amonio cuaternario, que están unidos a través de cloruro de alildimetilamonio, los derivados catiónicos de celulosa, por ejemplo la goma guar catiónica, por ejemplo el cloruro de guar-hidroxipropiltrimamonio, y derivados cuaternarios similares de la goma guar (p.ej. Cosmedia Guar, fabricante: Cognis GmbH), los derivados catiónicos cuaternarios de azúcares (alquilpoliglucósido de azúcares), p.ej. el producto comercial Glucquat[®] 100, que según la nomenclatura CTFA sería un "lauryl-methyl-gluceth-10 hydroxypropyl dimonium chloride", los copolímeros de PVP y el aminometacrilato de dimetilo, los copolímeros de vinilimidazol y vinilpirrolidona, los polímeros y los copolímeros de aminosilicona.

Pueden utilizarse también los polímeros policuaternarios (p.ej. Luviquat Care de BASF) y también los biopolímeros catiónicos basados en la quitina y sus derivados, por ejemplo el polímero que se suministra con el nombre comercial de Chitosan[®] (fabricante: Cognis).

Según la invención son también apropiados los aceites de silicona catiónicos, por ejemplo los productos comerciales Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning 929 Emulsion (que contiene una silicona modificada con grupos hidroxil-amino, que también se denomina amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker); Abil[®]-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Goldschmidt-Rewo; polidimetilsiloxanos dicuaternarios, Quaternium-80), y el siliconquat Rewoquat[®] SO 1 (Tegopren[®] 6922, fabricante: Goldschmidt-Rewo).

Son también idóneos los compuestos de la fórmula (F),



(F)

que pueden ser alquilamidoaminas en su forma no cuaternaria, o, tal como se representa, en su forma cuaternaria. R^f puede ser un resto alquilo alifático de 12 a 22 átomos de carbono y 0, 1, 2 ó 3 dobles enlaces. v es un número entre 0 y 5. R^s y R^t con independencia entre sí significan en cada caso H, alquilo o hidroxialquilo C_{1-4} . Los compuestos preferidos son las amidoaminas de ácidos grasos, por ejemplo la estearilamidopropildimetilamina suministrada con el nombre comercial de Tego Amid[®] S 18 o el metosulfato de 3-sebo-amidopropiltrimetilamonio que se suministra con el nombre comercial de Stepantex[®] X 9124, que se caracterizan por su buen efecto acondicionador y también por su efecto inhibidor de la transferencia de color y en especial por su buena biodegradabilidad. Son especialmente preferidos los compuestos de amonio cuaternario alquilados, de los cuales por lo menos una cadena alquilo está interrumpida por un grupo éster y/o un grupo amido, en especial el metosulfato de N-metil-N(2-hidroxiethyl)-N,N-(disebo-aciloxietil)amonio y/o el metosulfato de N-metil-N(2-hidroxiethyl)-N,N-(palmitoiloxietil)amonio.

Tensioactivos aniónicos

Los tensioactivos aniónicos, que pueden estar opcionalmente presentes en las composiciones de la invención, pueden ser los sulfatos alifáticos, por ejemplo los sulfatos de alcoholes grasos, etersulfatos de alcoholes grasos, etersulfatos de dialquilo, sulfatos monoglicéridos y sulfonatos alifáticos, por ejemplo alcanosulfonatos, olefinasulfonatos, etersulfonatos, etersulfonatos de n-alquilo, estersulfonatos y lignosulfonatos. Para los fines de la presente invención es también posible emplear alquilbencenosulfonatos, cianamidas de ácidos grasos, sulfosuccinatos (ésteres del ácido sulfosuccínico), sulfosuccinamatos, sulfosuccinamidas, isotionatos de ácidos grasos, acilaminoalcanosulfonatos (tauridas de ácidos grasos), sarcosinatos de ácidos grasos, ácidos etercarboxílicos, (eter)fosfatos de alquilo, sales de ácidos α -sulfo-grasos, acil-glutamatos, disulfatos monoglicéridos y alquil-éteres de disulfato de glicerilo. Para los fines de la presente invención son preferidos los sulfatos de alcoholes grasos y/o etersulfatos de alcoholes grasos, en particular los sulfatos de alcoholes grasos. Los sulfatos de alcoholes grasos son productos de reacciones sulfatación de los alcoholes correspondientes, mientras que los etersulfatos de alcoholes grasos son productos de reacciones de sulfatación de alcoholes alcoxilados. En este punto, los expertos entienden en general por alcoholes alcoxilados los productos de reacción de óxido de alquileo, con preferencia el óxido de etileno, con alcoholes, para los fines de la presente invención con alcoholes de cadena larga. En general se necesitan n moles de óxido de etileno y un mol de alcohol para producir una mezcla compleja de productos de adición con grados variables de etoxilación, que dependerán de las condiciones de reacción. Otra forma de ejecución de la alcoxilación consiste en utilizar mezclas de óxidos de alquileo, con preferencia una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Los etersulfatos de alcoholes grasos preferidos son los sulfatos de alcoholes grasos que tienen grados de etoxilación bajos, que contienen de 1 a 4 unidades de óxido de etileno (EO), en particular de 1 a 2 EO, por ejemplo 1,3 EO. Los tensioactivos aniónicos se emplean normalmente en forma de sales, pero también en forma de ácidos. Las sales son con preferencia sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales amónicas y sales de mono-, di- o trietanolamonio, por ejemplo sales de mono-, di- o trietanolamonio, en particular sales de litio, sodio, potasio o amonio, con preferencia especial sales sódicas o potásicas, con preferencia muy especial sales sódicas.

Tensioactivos no iónicos

Los tensioactivos no iónicos, que opcionalmente están presentes en las composiciones según la invención, pueden ser alcoxilatos, por ejemplo los poliglicoléteres, poliglicoléteres de alcoholes grasos, poliglicoléteres de alquilfenol, poliglicoléteres de grupos terminales cerrados, éteres mixtos, hidroxietéres mixtos y poliglicoléteres de ácidos grasos. Es también posible utilizar los polímeros de bloques formados por óxido de etileno y óxido de propileno y las alcanolamidas de ácidos grasos y poliglicoléteres de ácidos grasos. Un grupo importante de tensioactivos no iónicos, que pueden utilizarse según la invención, es el formado por los tensioactivos de tipo polioliol y en particular los glicotensioactivos, por ejemplo los alquilpoliglicósidos y la glucamidas de ácidos grasos. Son especialmente preferidos los alquilpoliglicósidos, en especial los alquilpoliglicósidos. Los alquilpoliglicósidos son tensioactivos obtenidos por reacción de azúcares y alcoholes por procedimientos ya conocidos de la química orgánica sintética, cuyo resultado es una mezcla de azúcares monoalquilados, oligoméricos o poliméricos, en función del tipo de obtención. Los alquilpoliglicósidos (APG) preferidos son los alquilpoliglicósidos, en los que con preferencia especial el alcohol es un alcohol graso de cadena larga o una mezcla de alcoholes grasos de cadena larga que tienen cadenas alquilo C_8-C_{18} ramificadas o sin ramificar, y el grado de oligomerización (DP) de los azúcares se sitúa entre 1 y 10, con preferencia entre 1 y 6, en particular entre 1,1 y 3, con preferencia especial entre 1,1 y 1,7, por ejemplo el (alquil C_8-C_{10})-1,5-glucósido (DP de 1,5), que es un producto comercial que se suministra con el nombre de APG 220 UPW. Los poliglicoléteres de alcoholes grasos preferidos son alcoholes C_{8-22} saturados o insaturados, lineales o ramificados, alcoxilados con óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO) y que tienen un grado de alcoxilación de hasta 30, con preferencia alcoholes grasos C_{10-18} etoxilados que tienen un grado de etoxilación inferior a 30, con preferencia de 1 a 20, en particular de 1 a 12, con preferencia especial de 1 a 8, con preferencia especial de 2 a 5, por ejemplo alcoholes grasos C_{12-14} etoxilados que tienen 2, 3 ó 4 EO, o una mezcla de alcoholes grasos C_{12-14} etoxilados que tienen 3 y 4 EO en una proporción ponderal de 1:1 o alcohol isotridecílico etoxilado que lleva 5, 8 ó 12 EO.

Disolventes orgánicos

En las formas especiales de la invención, las composiciones pueden contener además uno o más disolventes orgánicos en una cantidad con preferencia inferior al 80 % en peso, comprendida con preferencia entre el 0,001 y el 80

% en peso, en particular entre el 0,01 y el 15 % en peso, con preferencia especial entre el 0,1 y el 5 % en peso. Los disolventes apropiados son, por ejemplo, hidrocarburos C₁₋₂₀ saturados o insaturados, con preferencia saturados, ramificados o lineales, con preferencia hidrocarburos C₂₋₁₅, que tienen uno o más grupos hidroxilo, con preferencia un grupo hidroxilo, y opcionalmente uno o más grupos funcionales éter C-O-C, es decir, átomos de oxígeno intercalados que interrumpen la cadena de átomos de carbono. Los disolventes preferidos son los alcoholes C₁₋₆, en particular el etanol, n-propanol o isopropanol, y también los alquilenglicoles C₂₋₆ y poli-(alquilenglicol C₂₋₃)-éteres, opcionalmente eterificados en una de las cadenas con un alcohol C₁₋₆ que en promedio tiene de 1 a 9 grupos alquilenglicol iguales o diferentes, con preferencia iguales, por molécula, en particular los poli-(alquilenglicol C₂₋₃)-éteres eterificados en una de las cadenas con un alcohol C₁₋₆ que en promedio tiene de 1 a 9, con preferencia de 2 a 3 grupos etilenglicol o propilenglicol, por ejemplo el éter metílico del PPG-2 (éter monometílico del dipropilenglicol). Son ejemplos de disolventes son los compuestos siguientes, nombrados con arreglo a la nomenclatura INCI: Alcohol (etanol), Buteth-3, Butoxydiglycol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, n-Butyl Alcohol, t-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Di-methoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentyl diol, Isopropyl Alcohol (isopropanol), 3-methoxybutanol, Methoxydiglycol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glycol, PPG-7, PPG-2-Buteth-3, PPG-2 Butyl Ether, PPG-3 Butyl Ether, PPG-2 Methyl Ether, PPG-3 Methyl Ether, PPG-2 Propyl Ether, Propanediol, Propyl Alcohol (n-propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Propylene Glycol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol. Los alquilenglicoles C₂-C₄ monoméricos, homo- o heteropoliméricos, en especial monoméricos, homodiméricos y triméricos, eterificados o esterificados con alcoholes alifáticos o aromáticos, p.ej. el metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, tert-butanol o fenol, o ácidos carboxílico, p.ej. ácido acético o ácido carbónico, son productos comerciales que, por ejemplo, la empresa Dow Chemical suministra con el nombre de Dowanol y la empresa Arco Chemical suministra con los nombres de Arcosolv[®] y Arconate[®], dichos productos se acompañan seguidamente con su denominación INCI con arreglo al diccionario llamado International Dictionary of Cosmetic Ingredients, editado por The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), p.ej. Butoxydiglycol (Dowanol[®] DB), Methoxydiglycol (Dowanol[®] DM), PPG-2 Methyl Ether (Dowanol[®] DPM), PPG-2 Methyl Ether Acetate (Dowanol[®] DPMA), PPG-2 Butyl Ether (Dowanol[®] DPnB), PPG-2 Propyl Ether (Dowanol[®] DPnP), Butoxyethanol (Dowanol[®] EB), Phenoxyethanol (Dowanol[®] EPh), Methoxyisopropanol (Dowanol[®] PM), PPG-1 Methyl Ether Acetate (Dowanol[®] PMA), Butoxyisopropanol (Dowanol[®] PnB), Propylene Glycol Propyl Ether (Dowanol[®] PnP), Phenoxyisopropanol (Dowanol[®] PPh), PPG-3 Methyl Ether (Dowanol[®] TPM) y PPG-3 Butyl Ether (Dowanol[®] TPnB) y Ethoxyisopropanol (Arcosolv[®] PE), tert-Butoxyisopropanol (Arcosolv[®] PTB), PPG-2 tert-Butyl Ether (Arcosolv[®] DPTB) y Propylencarbonate (Arconate[®] PC), de los cuales son preferidos el Butoxyisopropanol (éter n-butílico del dipropilenglicol, Dowanol[®] PnB) y en especial el PPG-2 Methyl Ether (éter metílico del dipropilenglicol, Dowanol DPM).

Agentes secuestrantes (quelantes) y sustancias portadoras (builder)

La composición puede contener también uno o más agentes quelantes, con preferencia en una cantidad del 0,001 al 10 % en peso, en particular del 0,01 al 5 % en peso, con preferencia especial del 0,1 al 3 % en peso. Los agentes quelantes (INCI: Chelating Agents), también llamados agentes secuestrantes o complejantes, son ingredientes capaces de formar complejos con iones metálicos y, de este modo, desactivarlos, con el fin de evitar sus efectos molestos en la estabilidad y en el aspecto de las composiciones, por ejemplo la turbidez. En este sentido es importante por lado secuestrar los iones calcio y magnesio del agua dura, que son incompatibles con muchos de los ingredientes. Por otro lado, los complejos formados con iones de metales pesados, por ejemplo hierro y cobre, retrasan la descomposición oxidantes de las composiciones finales. Además, los agentes secuestrantes intensifican la acción limpiadora. Son idóneos, por ejemplo, los siguientes ejemplos secuestrantes nombrados con arreglo a la nomenclatura INCI: Aminotrimethylene, Phosphonic Acid, Beta-Alanine Diacetic Acid, Calcium Disodium EDTA, Citric Acid, Cyclodextrin, Sodium Carbonate, Cyclohexanediamine, Tetraacetic Acid, Diammonium Citrate, Diammonium EDTA, Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonic Acid, Dipotassium EDTA, Disodium Azacycloheptane Diposphonate, Disodium EDTA, Disodium Pyrophosphate, EDTA, Etidronic Acid, Galactaric Acid, Gluconic Acid, Glucuronic Acid, HEDTA, Hydroxypropyl Cyclodextrin, Methyl Cyclodextrin, Pentapotassium Triphosphate, Pentasodium Aminotrimethylene Phosphonate, Pentasodium Ethylenediamine Tetramethylene Phosphonate, Pentasodium Pentate, Pentasodium Triphosphate, Pentetic Acid, Phytic Acid, Potassium Citrate, Potassium EDTMP, Potassium Gluconate, Potassium Polyphosphate, Potassium Triphosphonemethylamine Oxide, Ribonic Acid, Sodium Chitosan Methylene Phosphonate, Sodium Citrate, Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate, Sodium Dihydroxyethylglycinate, Sodium EDTMP, Sodium Gluceptate, Sodium Gluconate, Sodium Glycereth-1 Polyphosphate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Phytate, Sodium Polydimethylglycineophenolsulfonate, Sodium Trimetaphosphate, TEA-EDTA, TEA-Polyphosphate, Tetrahydroxyethyl Ethylenediamine, Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine, Tetrapotassium Etidronate, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium EDTA, Tetrasodium Etidronate, Tetrasodium Pyrophosphate, Tripotassium EDTA, Trisodium Dicarboxymethyl Alaninate, Trisodium EDTA, Trisodium HEDTA, Trisodium NTA y Trisodium Phosphate.

Espesantes

La composición de limpieza contiene opcionalmente uno o más espesantes, normalmente en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 3 % en peso, en particular entre el 0,1 y el 1 % en peso. Para fines de la invención, los espesantes son espesantes naturales orgánicos, por ejemplo el agar agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de algarroba, almidón, dextrinas, gelatina, caseína; sustancias naturales modificadas, por ejemplo la carboximetilcelulosa y los éteres de celulosa, la hidroxietil- celulosa, la hidroxipropil-celulosa y similares; los éteres de harina de algarroba; los espesantes orgánicos totalmente sintéticos, por ejemplo los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, los polímeros vinílicos, los ácidos policarboxílicos, los poliéteres, las poliiminas, las poliamidas y los espesantes inorgánicos, por ejemplo las polisílices, los minerales de arcilla, por ejemplo la montmorillonita, las zeolitas, las sílices. En calidad de uno o de varios espesantes, la composición de limpieza puede contener con preferencia uno o varios polímeros, en especial polímeros basados en un poli(met)acrilato y/o en polisacáridos, p.ej. las celulosas sustituidas, la goma guar o los derivados de xantano, por ejemplo el Kelzan ASX-T y los compuestos inorgánicos nanométricos.

Polímeros como espesantes

Para los fines de la presente invención, los polímeros son policarboxilatos, con preferencia homo- o copolímeros de ácido acrílico, en especial copolímeros de ácido acrílico, por ejemplo los copolímeros de ácido acrílico/ácido metacrílico y los polisacáridos, por ejemplo los heteropolisacáridos y otros espesantes poliméricos habituales. Los polisacáridos y heteropolisacáridos apropiados son las gomas de polisacáridos, por ejemplo la goma arábiga, el agar, los alginatos, los carragenanos y sus sales, el guar, guarano, tragacanto, gelano, ramsano, dextrano o xantano y sus derivados, p.ej. el guar propoxilado, y sus mezclas. Otros espesantes polisacáridos, por ejemplo almidones o derivados de celulosa, pueden utilizarse como alternativas, pero se emplean con preferencia de modo adicional a una goma polisacárido, por ejemplo los almidones de una gran variedad de orígenes y derivados de almidón, p.ej. el hidroxietil-almidón, ésteres fosfato de almidón o acetatos de almidón, o la carboximetilcelulosa o su sal sódica, la metil-, etil-, hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxipropil-metil- o hidroxietil-metil-celulosa o el acetato de celulosa. Un ejemplo de hidroxietilcelulosa es el producto comercial Tylose[®] H 60000 YP 2 de la empresa Clariant, que tiene un hinchamiento retardado. Son preferidos los polisacáridos aniónicos o los heteropolisacáridos. Un polímero especialmente preferido es el heteropolisacárido aniónico microbiano, la goma xantano, producido por el *Xanthomonas campestris* y algunas especies más en condiciones aeróbicas, que tiene un peso molecular medio de $2-15 \times 10^6$ y es un producto comercial por ejemplo de la empresa Kelco, que lo suministra con el nombre de Keltro[®], p.ej. en forma de polvo de color crema Keltrol[®] T (transparente) o en forma de granulado blanco Keltrol[®] RD (fácilmente dispersable, "readily dispersable") y la empresa Rhône Poulenc suministra con el nombre de Rhodopol[®] 50 MD. Los polímeros de ácido acrílico apropiados son por ejemplo los homopolímeros de ácido acrílico de peso molecular elevado, reticulados con un polialquenilpoliéter (INCI: Carbomer), en especial un éter de alilo de la sucrosa, pentaeritrta o propileno, que se denominan también polímeros carboxivinílicos. Tales ácidos poliacrílicos son productos comerciales que entre otros la empresa BF-Goodrich suministra con los nombres de Carbopol[®], por ejemplo el Carbopol[®] 940 (peso molecular aprox. 4.000.000), Carbopol[®] 941 (peso molecular aprox. 1.250.000) o Carbopol[®] 934 (peso molecular aprox. 3.000.000). Son también adecuados los copolímeros aniónicos de ácido metacrílico/acrilato de etilo, que p.ej. la empresa Röhm GmbH suministra con el nombre de Rohagit[®] SD 15. Sin embargo, los espesantes poliméricos especialmente indicados son los siguientes copolímeros de ácido acrílico: (i) los copolímeros de dos o más monómeros del grupo del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples formados con preferencia con alcanoles C₁₋₄ (INCI: Acrylates Copolymer), a los que pertenecen por ejemplo los copolímeros del ácido metacrílico, acrilato de butilo y metacrilato de metilo (CAS 25035-69-2) o de acrilato de butilo y metacrilato de metilo (CAS 25852-37-3) y son productos comerciales por ejemplo de la empresa Rohm & Haas que los suministra con las marcas Aculyn[®] y Acusol[®], p.ej. los polímeros aniónicos no asociativos Aculyn[®] 33 (reticulado), Acusol[®] 810 y Acusol[®] 830 (CAS 25852-37-3); (ii) los copolímeros de ácido acrílico reticulados de peso molecular elevado, a los que pertenecen por ejemplo los copolímeros de acrilatos de alquilo C₁₀₋₃₀ reticulados con un éter de alilo de la sacarosa o de la pentaeritrta, con uno o varios monómeros del grupo del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples formados con preferencia con alcanoles C₁₋₄ (INCI: Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) y son productos comerciales por ejemplo de la empresa BF Goodrich que los suministra con la marca Carbopol[®], p.ej. el Carbopol[®] ETD 2623 hidrofugado, el Carbopol[®] 1382 (INCI: Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) y el Carbopol[®] AQUA 30 (antes llamado Carbopol[®] EX 473).

Compuestos divididos en nanopartículas como espesantes

Los compuestos inorgánicos divididos en nanopartículas apropiados son los óxidos metálicos, óxidos metálicos hidratados, hidróxicos metálicos, carbonatos metálicos, fosfatos metálicos y silicatos. El tamaño medio de partícula de los compuestos divididos en nanopartículas se sitúa normalmente entre 1 y 200 nm, con preferencia entre 5 y 100 nm, en particular entre 10 y 50 nm, dichos valores se refieren al diámetro en la dirección longitudinal de la partícula, es decir, en la dirección de la dimensión mayor de las partículas. Los óxidos divididos en nanopartículas idóneos son

p.ej. el óxido de magnesio, el óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de cinc y dióxido de silicio. Un óxido hidratado dividido en nanopartículas apropiado es p.ej. el óxido de aluminio hidratado (boehmita) y son hidróxidos divididos en nanopartículas apropiados p.ej. el hidróxido cálcico y el hidróxido de aluminio. Son silicatos divididos en nanopartículas apropiados p.ej. el silicato magnésico y los aluminosilicatos, por ejemplo las zeolitas. Los óxidos, óxidos hidratados e hidróxidos divididos en nanopartículas pueden obtenerse por métodos conocidos, p.ej. con arreglo al método descrito en EP-A-0 711 217 (Nanophase Technologies Corp.) y esta empresa los suministra con el nombre comercial de NanoTek[®]. Por hidrólisis de compuestos organometálicos se obtienen también óxidos hidratados e hidróxidos de distribución muy fina de partículas. Los silicatos preferidos son los silicatos laminares (filosilicatos) y un carbonato preferido es la hidrotalcita (nombre genérico internacional del he-xadecahidroxi-carbonato de dialuminio y hexamagnesio tetrahidratado $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Colorantes y fragancias

La composición puede contener, por tanto, una o más fragancias, con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,0001 y el 10 % en peso, en particular entre el 0,001 y el 3 % en peso, con preferencia especial entre el 0,01 y el 1 % en peso, y/o uno o más colorantes, con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,0001 y el 10 % en peso, en particular entre el 0,001 y el 5 % en peso, con preferencia especial entre el 0,001 y el 1 % en peso.

Ingredientes opcionales adicionales

En función de la índole de la composición según la invención, esta podrá contener uno o más ingredientes habituales adicionales para el fin correspondiente al que va destinada la composición, en particular los elegidos entre el grupo de los inhibidores de corrosión, agentes antimicrobianos, blanqueantes y enzimas.

Inhibidores de corrosión

Por consiguiente, la composición podrá contener también uno o más inhibidores de corrosión, con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 10 % en peso, en particular entre el 0,1 y el 5 % en peso, con preferencia especial entre el 0,5 y el 3 % en peso, con preferencia muy especial entre el 1 y el 2 % en peso. Los inhibidores de corrosión preferidos son, por ejemplo, los siguientes compuestos, nombrados con arreglo a la nomenclatura INCI: Cyclohexylamine, Diammonium Phosphate, Dilithium Oxalate, Dimethylamino Methylpropanol, Dipotassium Oxalate, Dipotassium Phosphate, Disodium Phosphate, Disodium Pyrophosphate, Disodium Tetrapropenyl Succinate, Hexoxyethyl Diethylammonium, Phosphate, Nitromethane, Potassium Silicate, Sodium Aluminate, Sodium Hexameta-phosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Molybdate, Sodium Nitrite, Sodium Oxalate, Sodium Silicate, Stearami-dopropyl Dimethicone, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium Pyrophosphate, Triisopropanolamine.

Ingredientes activos antimicrobianos

La desinfección y el saneamiento constituyen una forma particular de la limpieza. En la correspondiente forma espe-cial de ejecución de la invención, la composición de limpieza contiene, pues, uno o más ingredientes activos antimicrobianos, con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 1 % en peso, con preferencia entre el 0,02 y el 0,8 % en peso, en particular entre el 0,05 y el 0,5 % en peso, con preferencia especial entre el 0,1 y el 0,3 % en peso, con preferencia muy especial en torno al 0,2 % en peso. Para los fines de la enseñanza de la invención, los términos desinfección, saneamiento, acción antimicrobiana e ingrediente activo antimicrobiano tienen los signifi-cados que los expertos les atribuyen habitualmente. La desinfección en el sentido más estricto de la práctica médica significa exterminar en teoría todos los gérmenes infecciosos, mientras que el saneamiento significa la eliminación del mayor número posible de gérmenes, incluidos los saprofitas, que normalmente son inocuos para las personas. En este contexto, el grado de desinfección o saneamiento dependerá de la acción antimicrobiana de la composición empleada, que disminuye a medida que disminuye el contenido de ingrediente activo antimicrobiano o aumenta la dilución de la composición empleada. Son idóneos según la invención por ejemplo los ingredientes activos antimicrobianos elegidos entre los grupos de los alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos y sales de los mismos, ésteres de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos, fenoles, según la nomenclatura INCI: Phenoxyethanol (Dowanol[®] EPh), Methoxyisopropanol (Dowanol[®] PM), PPG-1 Methyl Ether Acetate (Dowanol[®] PMA), Butoxyisopropanol (Dowanol[®] PnB), Propylene Glycol Propyl Ether (Dowanol[®] PnP), Phenoxyisopropanol (Dowanol[®] PPh), PPG-3 Methyl Ether (Dowanol[®] TPM) y PPG-3 Butyl Ether (Dowanol[®] TPnB) y Ethoxyisopropanol (Arcosolv[®] PE), tert-Butoxyisopropanol (Arcosolv[®] PTB), PPG-2 tert-Butyl Ether (Arcosolv[®] DPTB) y Propylencarbonate (Arconate[®] PC), de los cuales son preferidos el Butoxyisopropanol (éter n-butílico del dipropilenglicol, Dowanol[®] PnB) y en especial el PPG-2 Methyl Ether (éter metílico del dipropilenglicol, Dowanol DPM).

Blanqueantes

Según la invención pueden añadirse blanqueantes a la composición de limpieza. Los blanqueantes idóneos incluyen a los peróxidos, perácidos y/o perboratos, siendo especialmente preferido el H_2O_2 .

Enzimas

5 La composición puede contener también enzimas, con preferencia proteasas, lipasas, amilasas, hidrolasas y/o celulasas.

La presente invención se ilustra a continuación con mayor detalle mediante los ejemplos siguientes, pero en modo alguno la presente invención se limita a los ejemplos específicos que se describen.

10 **Ejemplos**

Síntesis de los copolímeros de la invención

Procedimiento general

15 Los polímeros de esta invención pueden obtenerse por polimerización en solución, polimerización en masa y otros métodos habituales de polimerización. Como disolventes para la polimerización pueden utilizarse disolventes que proporcionen a los monómeros una buena solubilidad o una buena dispersabilidad. Pueden utilizarse con preferencia agua o mezclas de agua y disolventes hidrófilos.

20 En esta invención, la temperatura de polimerización puede variar en función del tipo de disolvente. La temperatura se sitúa en general dentro del intervalo de 30°C a 110°C, con mayor preferencia de 50°C a 100°C, y la duración de la polimerización se sitúa en general entre 1 hora y 24 horas, con preferencia entre 2 horas y 12 horas. Como iniciador de la polimerización pueden utilizarse varios tipos de iniciadores de laical polimerización por radicales.

25 En general, las polimerizaciones se llevan a cabo en atmósfera de nitrógeno.

La anterior composición puede contener un polímero o una combinación de dos o más de ellos.

30 Los agentes antisuciedad son muy eficaces para eliminar manchas de aceite y de sustancias lipófilas, por ejemplo de proteínas y heces, tal como se demuestra seguidamente p.ej. con la suciedad de tipo heces artificiales.

Métodos de evaluación de la eficacia en la eliminación de la suciedad

35 Preparación de heces artificiales

La preparación de heces artificiales se lleva a cabo del modo descrito en la solicitud de patente alemana anterior DE 10357232,5 todavía no publicada, a saber, del modo siguiente:

40 (a) se cultivan microorganismos de la especie *E. coli* y se propagan en un medio de cultivo que contiene harina de soja, hasta que el número de bacterias se sitúa aproximadamente en 4×10^9 en 1 ml del medio,
 (b) se recoge la biomasa por centrifugación y se inactiva en el autoclave,
 (c) se comprueba la ausencia de *E. coli* fértil por extensión sobre placas que contienen medio con tetraciclina,
 45 (d) se mezclan 100 partes en peso de la biomasa con 49,5 partes en peso de material de paredes celulares vegetales, 33 partes en peso de glicerina y 61,5 partes en peso de solución salina tamponada con fosfato en porciones, formándose una masa homogénea que tiene una viscosidad entre goteante y correosa, pero con una consistencia que permite su extensión.

Método A

50 Se extiende 1 ml de una solución acuosa al 1 % del polímero de la invención sobre una loseta cerámica (suministrada p.ej. por Villeroy & Bosch) de $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Se deja secar a temperatura ambiente durante 30 min y con una pipeta se aplican 100 μl de suciedad de tipo heces artificiales a la superficie recubierta con el polímero desde una altura aprox. de 2 cm.

55 Se evalúa la eficacia de eliminación de suciedad que tiene el recubrimiento de polímero contando el número de ciclos de enjuague que se necesitan para eliminar más del 90 % de la suciedad modelo. Después de cada ciclo de enjuague, la loseta cerámica sucia se enjuaga de forma homogénea con 1 litro de agua durante 6 s, aplicada desde una altura aprox. de 20 cm. El plano de la loseta cerámica se inclina aprox. 45 grados con respecto al chorro de agua. La eficacia de eliminación de la suciedad que tiene el recubrimiento de polímero se clasifica en los tres niveles siguientes.

60 nivel 0: la suciedad permanece en la superficie (comparable a la superficie cerámica sin modificar)
 nivel 1: la suciedad se elimina después del 3^{er} ciclo de enjuague
 65 nivel 2: la suciedad se elimina después del 1^{er} ciclo de enjuague

Método B

Se vierten 15 ml de una solución acuosa del polímero al 5% en el borde interior de una taza de water limpiada previamente, enjuagada y secada. Después de secar a temperatura ambiente durante 2 horas se aplican 100 µl de suciedad de tipo heces artificiales a una parte curvada 45 grados del borde interior recubierto con el polímero.

Se evalúa la eficacia de eliminación de suciedad que tiene el recubrimiento de polímero contando el número de descargas de agua que se necesitan para eliminar más del 90 % de la suciedad modelo. Con cada descarga de agua se enjuaga la taza de water sucia con aprox. 9 litros de agua. La eficacia de eliminación de la suciedad que tiene el recubrimiento de polímero se clasifica en los tres niveles siguientes.

nivel 0: la suciedad permanece en la superficie (comparable al borde interior de la taza de water sin modificar)

nivel 1: la suciedad se elimina después de la 3ª descarga de agua

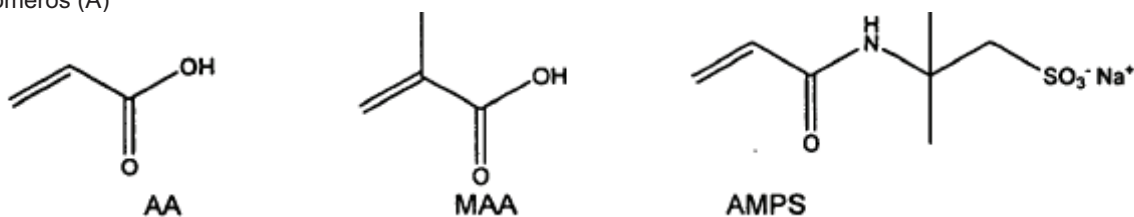
nivel 2: la suciedad se elimina después de la 1ª descarga de agua

Ejemplos de 5 a 8 (tabla 1)

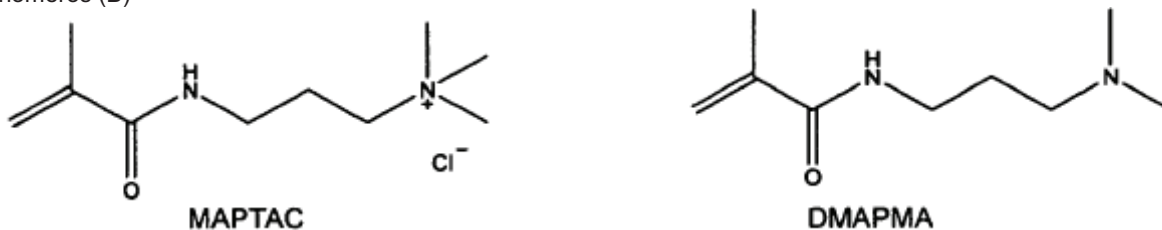
En la tabla 1 se recoge la composición de un copolímero según la invención y composiciones comparativas (marcadas con un asterisco "*"), en ellas las cantidades de monómero se expresan en porcentajes en peso. En la tabla 1 se recoge además la eficacia de eliminación de suciedad que tienen los recubrimientos de polímero determinada con arreglo a los métodos A y B.

Se emplean los siguientes monómeros para la síntesis de los copolímeros de la tabla 1.

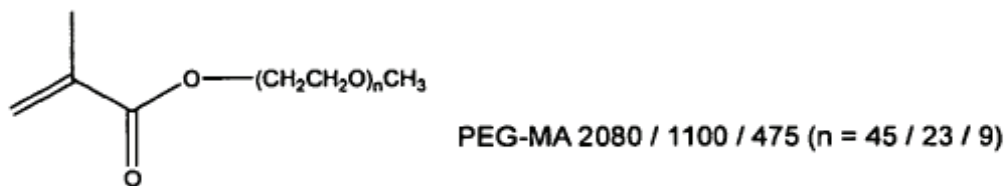
Monómeros (A)



Monómeros (B)



Monómeros (C)



30

Monómeros (F)

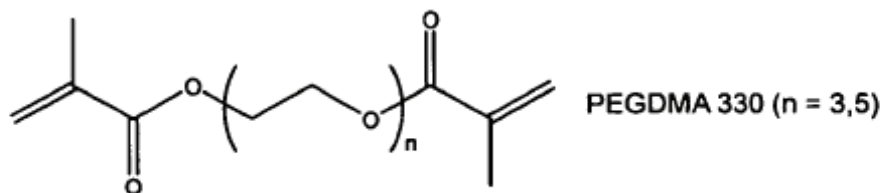


Tabla 1: composición y eficacia de los polímeros en la eliminación de la suciedad

ejemplo y comp. ej. n°	composición de los polímeros										eficacia en la eliminación de la suciedad	
	monómero (A)			monómero (B)			monómero (C)				monómero (F)	
	AA	MAA	AMPS	MAPTAC	DMAPMA	PEG-MA 2080	PEG-MA 1100	PEG-MA 475	PEG DMA 330	método A	método B	
5*	--	8,3	79,2	--	--	12,5	--	--	--	0	1	
6*	--	3,3	31,4	60,4	--	5,0	--	--	--	0	1	
7	--	--	84,5	--	1,7	13,3	--	--	0,4	2	no ensayado	
8*	--	--	7,4	70,4	--	22,2	--	--	--	0	no ensayado	

Los ejemplos comparativos se han marcado con un asterisco “**”

Otros ejemplos y métodos de evaluación

Capacidad de los polímeros de la invención para formar capas de agua

5 Se aplica 1 ml de una solución acuosa del polímero al 1 % sobre una loseta (superficie: 100 cm²). Después de esparcir la solución empleando un Kimwipe se lava la superficie tratada de la loseta con un caudal de agua del grifo de 10 ml/s durante 10 s y se seca a temperatura ambiente. A continuación se sumerge la loseta tratada en posición vertical dentro de agua del grifo hasta la mitad de la altura de la loseta. Pasados 10 s se saca la loseta del agua. A 10 continuación el borde superior de la capa de agua empieza a descender por la superficie de la loseta y se observa hasta que el nivel se sitúa 1 cm por debajo de la altura inicial. Se mide el tiempo transcurrido como parámetro de la capacidad que tiene el polímero para retener el agua en la superficie de la loseta. Cuanto mayor es el tiempo, tanto mayor es la capacidad de formación de una capa de agua.

15 Se clasifica el tiempo transcurrido en los tres niveles siguientes.

- 3: más de cuatro minutos
- 2: de dos minutos a cuatro minutos
- 1: menos de dos minutos

20 Efecto antisuciedad de los copolímeros de la invención

suciedad modelo (a): heces artificiales (descritas previamente y en la DE 10357232,5)
 suciedad modelo (b): mezcla de harina de trigo (10% en peso), aceite vegetal (20% en peso), mantequilla (10% en peso), manteca de cerdo (5% en peso), huevos (5% en peso), ácido benzoico (15% en peso), carbonato sódico (0,7% en peso), ácido oleico (0,2% en peso) y agua desionizada (10% en peso)

Ensayo 1

30 1. Preparación de la loseta del ensayo

Se lava una loseta (10 cm x 10 cm) empleando un producto de limpieza (Look, Lion Corporation) para eliminar la suciedad, se enjuaga tres veces con agua y se seca en temperatura ambiente durante 15 minutos. Se aplica sobre la loseta 1 ml de una solución acuosa del polímero al 1 % y después se seca durante 30 minutos.

35 2. Método de evaluación del efecto de eliminación de la suciedad

Con una espátula se pegan sobre la loseta 100 mg de la suciedad modelo (a), se enjuaga la superficie de la loseta con un caudal de descarga de agua de 120 ml/s durante 10 segundos y se observa la superficie de la loseta para evaluar el efecto de eliminación de la suciedad. Se seca la loseta durante 30 minutos y se aplica de nuevo la suciedad sobre su superficie, después se enjuaga con una descarga de agua de 120 ml/s. Se repite el proceso hasta que se elimina por completo la suciedad de la loseta. El número de repeticiones indica la duración del efecto de eliminación de suciedad.

45 La duración se clasifica en los tres niveles siguientes.

- 3: número de repeticiones superior a 10 veces
- 2: de 9 a 5 veces
- 1: de 4 veces a 1 veces

50 0: no tiene duración

Ensayo 2

55 Para esta evaluación se emplea un fregadero de acero inoxidable. Sobre el cuadrado de acero inoxidable (33 cm x 50 cm) del fondo del fregadero se aplica 1 ml de solución de polímero (la concentración de cada solución se recoge en la tabla 4) y después se seca, formándose una película de polímero sobre el acero inoxidable. Sobre la superficie seca se aplica 1 g de la suciedad modelo (b) y se deja en reposo durante una hora. A continuación y desde una altura de 5 cm sobre el acero inoxidable se pasa agua del grifo sobre la superficie del acero inoxidable con un caudal de 100 ml/s durante 30 minutos para evaluar el efecto de eliminación de la suciedad.

60 El efecto se clasifica en los tres niveles siguientes.

- 3: no queda suciedad sobre la superficie del acero inoxidable.
- 2: una parte de la suciedad permanece sobre el acero inoxidable.
- 1: toda la suciedad permanece sobre el acero inoxidable.

65

Mediciones del peso molecular

La medición del peso molecular de los polímeros de los siguientes ejemplos se lleva a cabo aplicando el siguiente método de dispersión de la luz.

5 Concentración de las soluciones de polímero: 0,02% en peso, 0,04% en peso, 0,06% en peso, 0,08% en peso y 1,0% en peso. Equipo: detector MALLS: Dawn DSP-F (Wyatt Technology Corporation). La proporción de monómeros dentro de los polímeros de los ejemplos y ejemplos comparativos se recoge en la tabla 3.

10 Ejemplo 24

15 En atmósfera de N_2 y en un matraz de tres bocas, equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y tubo de entrada de nitrógeno se mezclan a $80^\circ C$ durante 30 minutos 70 g de agua desionizada y 30 g de etanol. Se disuelven el ácido 2-metil-2-acrilamidopropanosulfónico AMPS (23,4 g), el ácido metacrílico MAA (2,16 g), la N,N-dimetilaminopropilacrilamida AAPTAC (23,34 g), el metacrilato de tert-butilo t-BMA (1 g), el diacrilato de polietilenglicol ($p = 9$) PEG400DA (0,1 g) y el hidróxido sódico (4,76 g) en agua desionizada (42 g) y etanol (18 g). Se disuelve el persulfato sódico (0,6 g) en agua desionizada (28 g) y etanol (12 g). Se añaden por goteo la solución de monómero y la solución de iniciador al contenido del matraz de reacción a $80^\circ C$ durante 2 horas. Una vez finalizada la adición se agita la mezcla reaccionante a $80^\circ C$ durante 4 horas. Se precipita el polímero resultante con hexano, obteniéndose 51 g del polímero en forma de sólido. El peso molecular del polímero es de 1.200.000.

20 Empleando la solución del polímero se evalúa la capacidad de formación de película de agua y los efectos de eliminación de suciedad. Los resultados se recogen en la tabla 4.

25 Ejemplos 25 y 26

Empleando los monómeros descritos en la tabla 3 se obtienen el polímero 2 y el polímero 3 por el método de polimerización del ejemplo 24. Empleando una solución del polímero 2 al % en peso y una solución del polímero 3 al 3 % en peso se evalúan sus efectos antisuciedad. Los resultados se recogen en la tabla 4.

30 Ejemplo 27

35 En atmósfera de N_2 y en un matraz de tres bocas, equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y tubo de entrada de nitrógeno se disuelven a $80^\circ C$ durante 15 minutos 9,5 g de AMPS, 0,25 g de PEG400DA, 1,85 g de NaOH y 0,06 g de persulfato sódico en agua desionizada (95 g). A continuación se introducen por goteo en el matraz de reacción y se mantienen en agitación a $80^\circ C$ durante 2 horas la solución de monómero mixto (AMPS (19 g), el cloruro de trimetilmetacriloxietilamonio DMC (19 g), PDMS1 (4 g), metacrilato de metoxipoli(óxido de etileno) ($p=4$) M40G (0,25 g), NaOH (3,59 g) y agua desionizada (69,75 g)) y la solución del iniciador (persulfato sódico (0,49 g) y agua desionizada (35,6 g)). Se precipita el polímero de la mezcla reaccionante con hexano. El peso molecular del polímero es de 5.000.000. Se evalúa la eficacia antisuciedad del polímero. Los resultados se recogen en la tabla 4.

Ejemplo 30 y ejemplo comparativo 38*

45 Empleando los monómeros descritos en la tabla 3 se obtienen el polímero 7, el polímero 14 y el polímero 16 por el método de polimerización del ejemplo 24. Empleando estas soluciones de polímero se evalúan los efectos antisuciedad de los polímeros en cuestión. Los resultados se recogen en la tabla 4.

50 Ejemplos 28, 34, 35 y 36 y ejemplos comparativos 37* y 39*

Empleando los monómeros descritos en la tabla 3 y utilizando solamente agua como disolvente se obtienen el polímero 5, polímero 11, polímero 12, polímero 13, polímero 15, polímero 17 y polímero 18 por el método de polimerización del ejemplo 24. Empleando estas soluciones de polímeros se evalúan los efectos antisuciedad de los polímeros en cuestión. Los resultados se recogen en la tabla 4.

55 Ejemplos 29, 31, 32 y 33

Empleando los monómeros descritos en la tabla 3 se obtienen el polímero 6, polímero 8, polímero 9 y polímero 10 por el método de polimerización del ejemplo 27. Empleando estas soluciones de polímeros se evalúan los efectos antisuciedad de los polímeros en cuestión. Los resultados se recogen en la tabla 4.

Ejemplos comparativos 40* y 41*

65 Empleando una solución de polímero de ácido poliacrílico (AC-10H, Nihon Junyaku: el peso molecular es de 150000-2000000) y agua desionizada se evalúan la capacidad de formar película de agua y los efectos de eliminación de suciedad de los polímeros de los efectos comparativos. Los resultados se recogen en la tabla 4.

ES 2 394 336 T3

Tabla 3

ej. y ej. comp. nº	composición de los polímeros					
24	AMPS 46,8	MAA 4,3	AAPTAC 46,7	t-BMA 2	PEG400DA 0,2	
25	MAA 41,8	DMC 43,2	t-BMA 12	PEG400DA 1	M40G 2	
26	AMPS 41,6	MAA 1,9	AAPTAC 46,3	PDMS1 10	PEG400DA 0,2	
27	AMPS 57	DMC 38	PDMS1 4	PEG400DA 0,5	M40G 0,5	
28	AMPS 55,6	MAPTAC 39,4	t-BMA 4	PEG400DA 1		
29	AMPS 46,7	MAA 4,3	AAPTAC 46,5	t-BMA 2	PEG400DA 0,5	
30	MAA 46,2	DMC 47,8	t-BMA 5	PEG400DA 1		
31	AMPS 47,6	AAPTAC 47,4	t-BMA 4,5	PEG400DA 0,5		
32	AMPS 46,7	MAA 4,35	AAPTAC 46,7	PDMS1 2	PEG400DA 0,25	
33	AMPS 37,3	MAA 1,9	LMAS 9,7	AAPTAC 46,6	PDMS1 4	PEG400DA 0,5
34	LMAS 51,8	MAA 1,5	AAPTAC 42,7	2EHMA 3	PEG400DA 1	
35	AMPS 47,6	AAPTAC 47,4	t-BMA 4	PEG400DA 1		
36	AMPS 53,2	DMC 10,6	DAD MAC 33,2	t-BMA 2	PEG400DA 1	
37*	MAA 4,4	DMEMA 95,6				
38*	MAA 2,2	DMC 47,8	MMA 45	PEG400DA 5		
39*	MAA 42,8	DMEMA 52,2	HA 5			
40*	AA 100					
41*	--					

los ejemplos comparativos se han marcado con un asterisco "**"

Tabla 4

	ejemplo nº	24	25	26	27	28	29	30
	polímero nº	1	2	3	4	5	6	7
	conc. Polímero (% en peso)	2	5	3	0,5	0,5	1	0,5
resultados de la evaluación	ensayo 1	2	2	3	2	2	2	2
	ensayo 2	3	3	3	3	3	3	3
	capacidad formar película de agua	3	3	3	3	3	3	3
	ejemplo nº	31	32	33	34	35	36	
	polímero nº	8	9	10	11	12	13	
	conc. Polímero (% en peso)	0,5	0,5	1	0,5	2	8	
resultados de la evaluación	ensayo 1	2	3	2	2	2	2	
	ensayo 2	3	3	3	3	3	3	
	capacidad formar película de agua	3	3	3	3	3	3	
	comp. ejemplo nº	37*	38*	39*	40*	41*		

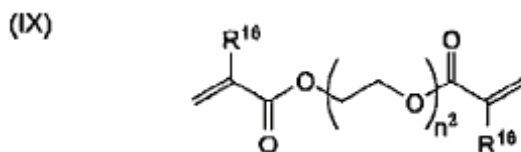
ES 2 394 336 T3

	ejemplo nº	24	25	26	27	28	29	30
	polímero nº	1	2	3	5	-		
	conc. Polímero (% en peso)	7	6	1	3	0		
resultados de la evaluación	ensayo 1	1	1	0	0	0		
	ensayo 2	1	1	1	1	1		
	capacidad formar película de agua	1	1	2	1	1		

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero que contiene las siguientes cantidades de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados:

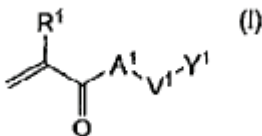
- 5 del 5 al 99 % en peso de uno o más monómeros vinílicos aniónicos (A);
 del 0,01 al 50 % en peso de uno o más monómeros vinílicos (B), que contienen un grupo amonio cuaternario o grupo amonio terciario;
 opcionalmente del 0,5 al 80 % en peso de uno o más monómeros vinílicos hidrófilos no iónicos (C);
 10 del 0,1 al 15 % en peso de uno o más monómeros vinílicos polifuncionales (F) de la fórmula general (IX),



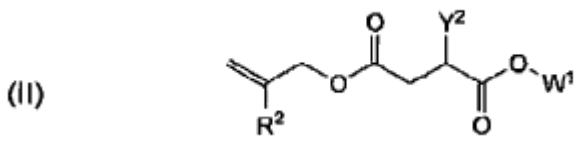
15 en la que R¹⁶ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono y n² significa un número de 1 a 20;
 del 0 al 30 % en peso de uno o más monómeros vinílicos hidrófobos (D); y
 del 0 al 20 % en peso de uno o más monómeros vinílicos (E) que contienen restos silicona;
 la suma de los monómeros (A), (B), (C), (D), (E) y (F) tiene que ser igual al 100 % en peso.

20 2. El copolímero según la reivindicación 1, dicho copolímero tiene un peso molecular promedio numérico de 10.000 a 1.000.000 g/mol.

25 3. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el monómero vinílico aniónico (A) se elige entre el grupo formado por el ácido acrílico (AA); ácido metacrílico (MAA); un monómero de la fórmula general (I)



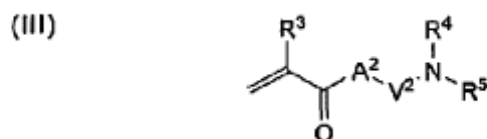
30 en la que: R¹ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono, Y¹ significa un grupo ácido sulfónico (-SO₃H) o sulfonato, A¹ significa un átomo de oxígeno o NH y V¹ significa un grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 15 átomos de carbono o una cadena hidrocarburo insaturado que tiene de 2 a 15 átomos de carbono; y un monómero de la fórmula (II)



35 en la que: R² significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono, Y² significa un grupo ácido sulfónico (-SO₃H) o sulfonato, W¹ significa un grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo alicíclico o un grupo alquileo lineal de 2 a 20 átomos de carbono o una cadena alquileo ramificada o un grupo alqueno alicíclico,
 40 o cualquier de las sales alcalinas, amónicas, sales de monoetanolamina y sales de trietilamina de los mismos.

45 4. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que el monómero vinílico aniónico (A) se elige entre el grupo formado por el ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico (AMPS), el ácido metacrílico (MAA) y ácido acrílico (AA).

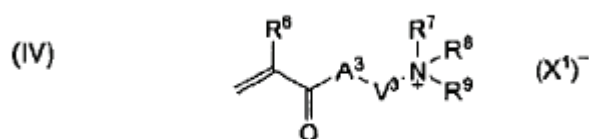
5. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en el que el monómero vinílico que contiene un grupo amonio cuaternario o un grupo amonio terciario (B) se elige entre el grupo formado por un monómero de la fórmula general (III)



5 en la que: R³ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono. A² significa oxígeno o NH. V² significa un resto alquilo lineal o alquileo ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono o un resto alqueni-
 5 leno insaturado lineal o ramificado que tiene de 2 a 15 átomos de carbono y R⁴ o R⁵ significan un grupo alquilo que tiene uno o dos átomos de carbono, y R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes;

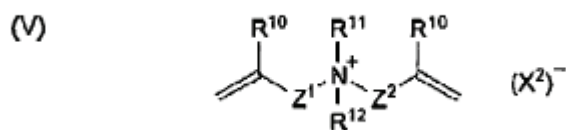
un monómero de la fórmula general (IV)

10



15 en la que: R⁶ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y A³ significa oxígeno o NH, y V³ significa un grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 15 átomos de carbono o un grupo alqueni-
 15 leno lineal o ramificado de 2 a 15 átomos de carbono; R⁷, R⁸ y R⁹ significan grupos alquilo de 1 ó 2 átomos de carbono, y X¹ significa un contraanión; R⁷, R⁸ y R⁹ pueden ser iguales o diferentes; y

un monómero de la fórmula general (V)



20

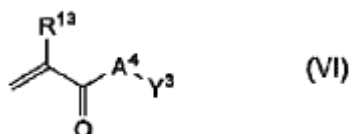
20 en la que: R¹⁰ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, R¹¹ y R¹² significan un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono y R¹¹ y R¹² son iguales o diferentes; X² significa un contraion; Z¹ y Z² significan grupos alquileo lineales de 1 a 3 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes; y los restos R¹⁰ son iguales o diferentes.

25

6. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, en el que el monómero vinílico que contiene un grupo amonio cuaternario o un grupo amonio terciario (B) se elige entre el grupo formado por el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (AAPTAC), metacrilato de dimetilaminoetilo (DM), cloruro de metacriloxi-aminoetilo trimetilamonio (DMC), dimetilaminopropilacrilamida (DMPAA),
 30 dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMAA).

30

7. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, en el que el monómero vinílico hidrófilo(C) es un monómero de la fórmula general (VI)



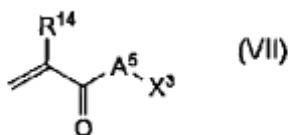
35

35 en la que: R¹³ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y A⁴ significa un átomo de oxígeno o NH, Y³ significa con preferencia [(CH₂)_{m1}O]_{n1}B¹, en el que B¹ significa hidrógeno o un grupo alquilo de 1 ó 2 átomos de carbono, m¹ significa un número de 2 a 4 y n¹ significa un número de 1 a 60 y en el que dentro de los grupos [(CH₂)_{m1}O]_{n1}B¹, el valor de m¹ es igual o diferente para cada grupo.

40

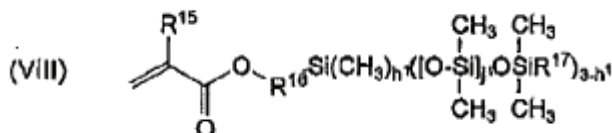
8. El copolímero según la reivindicación 7, en el que R¹³ y B¹ significan un grupo metilo, A⁴ significa un átomo de oxígeno, m¹ es = 2 y n¹ es el número 9, 23 ó 45.

9. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, en el que el monómero vinílico hidrófobo (D) es un monómero de la fórmula general (VII)



en la que: R¹⁴ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, A⁵ significa un átomo de oxígeno o NH y X³ significa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono.

10. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, en el que los monómeros vinílicos que llevan los restos silicona (E) son monómeros de la fórmula general (VIII)



en la que: R¹⁵ significa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y R¹⁶ significa un grupo alquilo de 1 a 6, con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono, que tiene un grupo éter; R¹⁷ significa un grupo alquilo que tiene de 1 a 30, con preferencia de 1 a 22 átomos de carbono, o un grupo alquilo fluorado que tiene de 1 a 22 átomos de carbono; y en la que el valor de h¹ es 1 ó 2, y j¹ es un número de 0 a 500, con preferencia de 0 a 300.

11. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 10, en el que las cantidades de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados son las siguientes:

del 30 al 95 % en peso de uno o más monómeros vinílicos aniónicos (A);
del 0,05 al 30 % en peso de uno o más monómeros vinílicos (B), que contienen un grupo amonio cuaternario o un grupo amonio terciario; y
del 0,1 al 5 % en peso de uno o más monómeros vinílicos polifuncionales (F);
se debe cumplir que la suma de los monómeros (A), (B), (F) y de los monómeros (C), (D) y (E) opcionalmente presentes debe ser igual al 100 % en peso.

12. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11, en el que las cantidades de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados son las siguientes:

del 35 al 95 % en peso de uno o más monómeros vinílicos aniónicos (A);
del 1 al 9 % en peso de uno o más monómeros vinílicos (B), que contienen un grupo amonio cuaternario o un grupo amonio terciario; y
del 0,1 al 2 % en peso de uno o más monómeros vinílicos polifuncionales (F);
se debe cumplir que la suma de los monómeros (A), (B), (F) y de los monómeros (C), (D) y (E) opcionalmente presentes debe ser igual al 100 % en peso.

13. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 12, en el que todos los monómeros son monoetilénicamente insaturados.

14. Uso de uno cualquiera o de más de los copolímeros de las reivindicaciones de 1 a 13 como agente antisuciedad y/o agente para el tratamiento de superficies.

15. Una composición de limpieza acuosa, que contiene:

del 0,1 al 10 % en peso de uno o más de los copolímeros según las reivindicaciones de 2 a 8;
del 0 al 10 % en peso de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio numérico de 200 a 600.000 g/mol, con preferencia de 10.000 a 200.000 g/mol;
del 0 al 10 % en peso de uno o más tensioactivos, con preferencia tensioactivos aniónicos o no iónicos;

- del 0 al 10 % en peso de espesantes;
 del 0 al 80 % en peso de disolventes orgánicos;
 del 0 al 10 % en peso de uno o más agentes quelantes o sustancias portadoras (builder);
 del 0 al 10 % en peso de un ácido orgánico o inorgánico;
- 5 del 0 al 10 % en peso de fragancias; y
 del 0 al 10 % en peso de colorantes.
16. La composición de limpieza acuosa según la reivindicación 15, que contiene:
- 10 del 0,5 al 5 % en peso, con preferencia del 1 al 3 % en peso de uno o más de los copolímeros según las reivindicaciones de 2 a 8;
 del 0,1 al 6 % en peso de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio numérico de 200 a 600.000 g/mol, con preferencia de 10.000 a 200.000 g/mol;
 del 0,1 al 3 % en peso de uno o más tensioactivos, con preferencia tensioactivos aniónicos o no iónicos;
- 15 del 0 al 10 % en peso de espesantes;
 del 0,1 al 5 % en peso de disolventes orgánicos;
 del 0,1 al 3 % en peso de uno o más agentes quelantes o sustancias portadoras (builder);
 del 0,2 al 5 % en peso de un ácido orgánico o inorgánico;
 del 0,01 al 1 % en peso de fragancias; y
- 20 del 0,01 al 1 % en peso de colorantes.
17. La composición de limpieza acuosa según las reivindicaciones 15 y 16, en la que los tensioactivos se eligen entre el grupo formado por los alquilpoliglicósidos, por ejemplo el (alquil C₈₋₁₀)-1,5-glucósido; lauriletersulfato sódico; y laurilsulfato sódico; en la que el disolvente se elige entre el grupo formado por los alcanoles, propilenglicoles, glicoléteres y bencina; en la que las sustancias portadoras (builder) se eligen entre el grupo formado por el citrato sódico, carbonato sódico y fosfonatos; en la que los espesantes se eligen entre el grupo formado por polisacáridos, las celulosas sustituidas, por ejemplo la hidroxipropilmetilcelulose, los poli(met)acrilatos, la goma guar, la goma xantano y los derivados de goma xantano; y en la que el ácido se elige entre el grupo formado por el ácido cítrico, ácido fórmico, ácido láctico y ácido amidosulfónico.
- 25
- 30 18. La composición de limpieza acuosa según las reivindicaciones de 15 a 17, que tiene un pH de 0 a 7, con preferencia de 1 a 4.
- 35 19. Uso de las composiciones de limpieza según una cualquiera de las reivindicaciones de 16 a 18, para eliminar la suciedad y/o para limpiar y/o para tratar las superficies duras, en particular las superficies duras de materiales sanitarios.
20. Método para obtener copolímeros por copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados:
- 40 del 5 al 99 % en peso de uno o más monómeros vinílicos aniónicos (A);
 del 0,01 al 50 % en peso de uno o más monómeros vinílicos (B), que contienen un grupo amonio cuaternario o grupo amonio terciario;
 opcionalmente del 0,5 al 80 % en peso de uno o más monómeros vinílicos hidrófilos no iónicos (C);
 del 0,1 al 15 % en peso de uno o más monómeros vinílicos polifuncionales (F) de la fórmula general (IX);
- 45 del 0 al 30 % en peso de uno o más monómeros vinílicos hidrófobos (D); y
 del 0 al 20 % en peso de uno o más monómeros vinílicos (E) que contienen restos silicona;
 en la que la suma de los monómeros (A), (B), (C), (D), (E) y (F) tiene que ser igual al 100 % en peso;
 dichos monómeros (A), (B), (C), (D), (E) y (F) son solubles o dispersable; en presencia de un iniciador de polimerización.
- 50
21. El método según la reivindicación 20, en el que la copolimerización se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 110°C en atmósfera de gas inerte.
- 55 22. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21, en el que el disolvente es agua o una mezcla acuosa de disolvente hidrófilos.