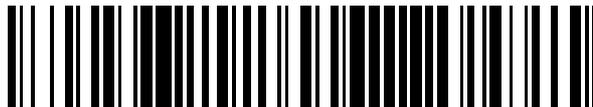


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 557**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 226/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2010 E 10753846 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2408886**

54 Título: **Polímeros anfóteros de secado rápido para composiciones de limpieza**

30 Prioridad:

20.03.2009 US 210635 P

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

29.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**JAYNES, BINGHAM SCOTT;
TANEJA, ASHISH;
ZHOU, XIAN-ZHI y
LUIPIA, JOSEPH A.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 440 557 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

Polímeros anfóteros de secado rápido para composiciones de limpieza

Campo de la invención

5 La descripción del presente documento se dirige a composiciones de limpieza de superficies duras que contienen determinados polímeros anfóteros que no solo confieren buenas propiedades de limpieza residual, sino que, en particular, aportan propiedades de secado rápido a las composiciones de limpieza. Los polímeros son terpolímeros formados a partir de cloruro de dialidimetilamonio (DADMAC), ácido met(acrílico) y acrilamida sustituida en el N con alquilo.

Antecedentes

10 La incorporación de diversos polímeros anfóteros en las formulaciones de limpieza, en particular, en las formulaciones de limpieza de superficies duras es bien conocida. Los polímeros anfóteros tales como los copolímeros de cloruro de dialidimetilamonio (DADMAC) y ácido acrílico se conocen por conferir múltiples beneficios a los limpiadores de superficies duras. Entre los beneficios descritos anteriormente, se enumeran, por ejemplo, la capacidad de los polímeros anfóteros para conferir propiedades hidrófilas a las superficies duras. Se sabe que la hidrofiliadad conferida a la superficie disminuye la aparición de manchas de agua, y confiere propiedades contra la formación de vaho, manchas y/o marcas. Estos polímeros anfóteros altamente hidrófilos también son conocidos por proporcionar algunos beneficios de reducción del tiempo de secado de la superficie sobre la que se ha aplicado la composición de limpieza. Sin embargo, se necesitan nuevos polímeros capaces de proporcionar hidrofiliadad adecuada con un tiempo de secado rápido adecuado.

20 El terpolímero anfótero divulgado en el presente documento justo cumple dicha necesidad. Los inventores han descubierto polímeros hidrosolubles que, cuando se formulan en limpiadores de superficies duras, proporcionan beneficios de limpieza de suciedad superficial tal como manchas de aguas duras, espuma de jabón, barro, comida, manchas de tocador, aceite, grasa, materia particulada y similares. Pero lo más importante y sorprendente es que los terpolímeros también proporcionan un beneficio de secado más rápido a las superficies tras su limpieza, permitiendo el rápido drenaje del agua de las superficies verticales. Este beneficio de secado rápido se proporciona mediante la incorporación de monómeros moderadamente hidrófobos en el polímero, que dan lugar a un comportamiento no hidrófilo de las superficies tratadas tras la limpieza. La combinación de un beneficio de limpieza más fácil y un secado más rápido es nueva, pues otros polímeros de esta clase de la técnica anterior proporcionan bien 1) una modificación de la superficie altamente hidrófila que conduce a la difusión de películas de agua, y a un drenaje y un secado lento; o 2) una modificación de la superficie hidrófoba que conduce a un secado rápido, pero que no aporta ningún beneficio en la limpieza residual.

Como se ha mencionado anteriormente, ya se conoce la incorporación de diversos polímeros anfóteros a las formulaciones de limpieza.

35 Diversas publicaciones enseñan el copolímero de cloruro de dialidimetilamonio y ácido acrílico en composiciones de limpieza tales como, por ejemplo, el documento EP835925.

Múltiples patentes publicadas y solicitudes describen terpolímeros formados a partir de cloruro de dialidimetilamonio, ácido y acrilamida. Dichas solicitudes de patente y patentes publicadas incluyen las solicitudes PCT N° 97/45510, 07/068870 y WO2007068939, la patente europea N° 0522756, la solicitud japonesa N° 1997-169995, las patentes de EE.UU. N° 5.981.456, 6.664.218, 6.593.288, 6.767.410, 6.924.260, 6.924.260, US6.905.814 y las publicaciones de EE.UU. N° US2004/0013638, US2006/0270579, US2007/0213251, US2007/0105737, WO 01/05921, EP 0522755 y WO 03/099980.

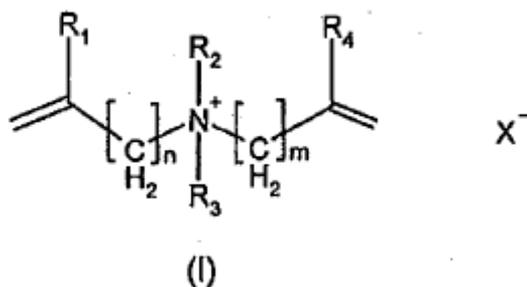
45 La solicitud provisional en trámite junto con la presente N° 61/133.460, presentada el 30 de junio de 2008, divulga copolímeros anfóteros con propiedades contra la formación de vaho. El documento en trámite junto con el presente, con N° de serie 11/792.031, presentado el 28 de noviembre de 2005, divulga polímeros catiónicos modificados hidrofóbicamente útiles en limpiadores de superficies duras.

50 Los polímeros descritos en la técnica anterior proporcionan ventajas de limpieza más fácil, proporcionando una modificación de la superficie hidrófila en una superficie tratada. Este tipo de modificación tiene el inconveniente de generar películas de agua uniformes que se drenan lentamente de la superficie. Como resultado de ello, estos polímeros pueden dar lugar a un aumento del tiempo necesario para que se seque una superficie tratada. Por el contrario, la presente invención proporciona una superficie moderadamente no hidrófila que permite el rápido drenaje del agua, proporcionando aún así un beneficio de limpieza más fácil para una mejor eliminación de la suciedad.

Resumen de la invención

Un limpiador de superficies duras que comprende un terpolímero que se forma a partir de:

a) un monómero catiónico descrito por la fórmula (I)



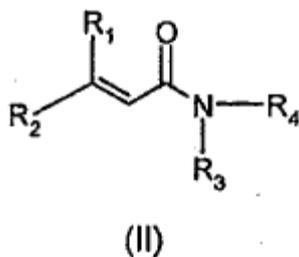
en la que: R₁ y R₄, independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado; R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan un grupo alquilo, grupo hidroxialquilo en el que el grupo alquilo es una cadena C₁-C₆ lineal o ramificada; n y m son números enteros de entre 1 y 3;

y

X⁻ representa un contraión;

b) un monómero aniónico seleccionado del grupo de monómeros que consiste en ácidos carboxílicos, sulfónicos, sulfúricos, fosfónicos o fosfóricos C₃-C₈, anhídridos y sales de los mismos;

c) una (met)acrilamida sustituida descrita por la fórmula (II)



R₁ es hidrógeno o metilo,

R₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₂,

R₃ y R₄ son independientemente alquilo C₁-C₈;

y

d) opcionalmente, un agente de reticulación.

La invención también engloba un procedimiento para la reducción del tiempo de secado, preferentemente en superficies verticales, de una composición de limpieza líquida que comprende las etapas de aplicar una composición de limpieza, composición de limpieza que comprende una cantidad eficaz de un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, polímero que se forma a partir de los componentes a), b), c) y, opcionalmente, d) que se han descrito anteriormente.

Descripción detallada de la invención

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes se basan en peso.

El término (met)acrílico engloba derivados tanto acrílicos como metacrílicos.

La expresión "limpiadores de superficies duras" para los fines de la invención significa formulaciones de limpieza usadas en un procedimiento típico de limpieza en cualquiera de una variedad de superficies duras que se encuentran dentro los hogares o zonas comerciales, tales como de cerámica, piedra, ladrillo, vidrio, plástico, madera, laminado, metal, vinilo, materiales compuestos y similares.

Las superficies duras más preferidas son superficies hidrófilas que comprenden vidrio y cerámica.

El término "monómero" se usa para referirse a un compuesto que tiene insaturación al menos monoetilénica antes de la polimerización.

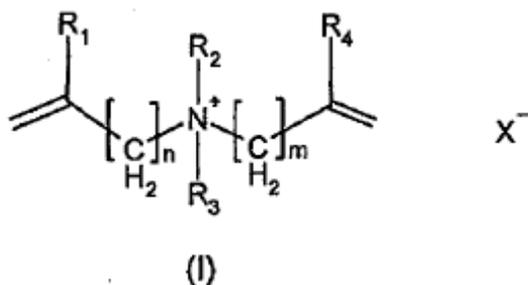
Una vez polimerizado el monómero y convertido en parte de un polímero, el monómero se denomina "unidad monomérica".

El término "polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y polímeros que incluyen más de tres unidades monoméricas diferentes.

El término "terpolímero" incluye polímeros formados a partir de al menos tres tipos de monómeros diferentes.

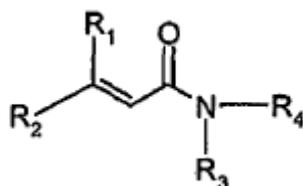
Descripción detallada del polímero

Monómero a)



- 5 en la que: R₁ y R₄, independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado; R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan un alquilo, un grupo hidroxialquilo, en el que el grupo alquilo es una cadena C₁-C₆ lineal o ramificada; n y m son números enteros 1, 2 o 3; y X⁻ representa un contraión.
- 10 Alquilo C₁-C₆ es, por ejemplo, radical C₁-C₂ ramificado o no ramificado, alquilo C₁-C₄, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, 2-etil-butilo, *n*-pentilo, isopentilo, 1-metil-pentilo, 1,3-dimetilbutilo y *n*-hexilo.
- Preferentemente, R₃ y R₄ son alquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₂, y R₁ y R₂ son preferentemente hidrógeno.
- 15 Hidroxialquilo se define de manera similar a alquilo C₁-C₆, pero el radical alquilo puede ser ramificado o no ramificado y estar además sustituido con 1, 2 o 3 radicales hidroxilo. Por ejemplo, el alquilo sustituido con hidroxilo puede ser -CH₂OH, -CH₂CH₂OH, -CH₂(OH)CH₂CH₂OH-, CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂OH y -CH₂CH₂(OH)CH₃.
- El contraión X⁻ puede ser casi cualquier contraión tal como halógenos incluyendo fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, sulfato o fosfato.
- 20 Lo más común es que los monómeros representados por la fórmula (I) sean, por ejemplo, monómeros de dialdialquilamonio.
- Los monómeros comúnmente disponibles de fórmula (I) incluyen cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), bromuro de dialildimetilamonio, sulfato de dialildimetilamonio, fosfato de dialildimetilamonio, cloruro de dimetilalidimetilamonio, cloruro de dietilalidimetilamonio, cloruro de dialildi(beta-hidroxietil)amonio y cloruro de dialildietilamonio.
- 25 El monómero b) es un ácido carboxílico, sulfónico, sulfúrico, fosfónico o fosfórico C₃-C₈ aniónico, anhídridos y sales de los mismos.
- El monómero b), por lo general, contendrá insaturación al menos monoetilénica.
- Los ejemplos de monómeros de ácido carboxílico C₃-C₈ o de anhídrido incluyen, pero sin limitación, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, ácido metilenmalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido sórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido estilacrílico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fenilacrílico, ácido citracónico, ácido vinilbenzoico y ácido mesacónico.
- 30 Los monómeros que contienen ácido sulfónico o sulfúrico incluyen, pero sin limitación, sulfoetilmacrilato, sulfopropilacrilato, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido etilensulfónico, ácido vinilsulfúrico, ácido 4-vinilfenil-sulfúrico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico y ácido 2-propen-1-sulfónico.
- 35 Los monómeros que contienen ácido fosfónico o fosfórico incluyen, pero sin limitación, ácido etilen-fosfónico, ácido vinil-fosfórico, ácido vinil-fosfónico, ácido alil-fosfónico, ácido metalil-fosfónico, ácido metacrilamidometano-fosfónico, ácido 2-arilamido-2-metilpropano-fosfónico, 3-fosfonopropil-acrilato y 3-fosfonopropil-metacrilato.
- Lo más común es que los monómeros de ácido sean ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS). Los copolímeros útiles en la presente invención pueden contener los anteriores monómeros ácidos, bien en forma de sal o de ácido libre. Las sales pueden ser, por ejemplo, sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y de amonio.
- 40

El monómero c) está representado por la fórmula (II)



R₁ es hidrógeno o metilo,

R₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₂,

5 R₃ y R₄ son, de forma independiente, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado.

Alquilo C₁-C₈ es, por ejemplo, radical alquilo C₁-C₂, C₁-C₄, C₁-C₆ ramificado o no ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, 2-etilbutilo, *n*-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, *n*-octilo, *n*-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametil-butilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo y 2-etilhexilo.

Preferentemente, R₃ y R₄ son, de forma independiente, alquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₂ lineal.

10 Las (met)acrilamidas sustituidas representativas son derivados de *N,N*-dialquil(met)acrilamida tales como *N,N*-dimetil(met)acrilamida, *N,N*-metiletil(met)acrilamida, *N,N*-diethyl(met)acrilamida, *N,N*-metilpropil(met)acrilamida, *N,N*-etilpropil(met)acrilamida, *N,N*-metilpropil(met)acrilamida, *N,N*-dipropil(met)acrilamida, *N,N*-metilbutil(met)acrilamida, *N,N*-etilbutil(met)acrilamida, *N,N*-dibutil(met)acrilamida y *N,N*-propilbutil(met)acrilamida, *N,N*-dipentil(met)acrilamida, *N,N*-metilpentil(met)acrilamida, *N,N*-etilpentil(met)acrilamida, *N,N*-propilpentil(met)acrilamida, *N,N*-butilpentil(met)acrilamida, *N,N*-dihexil(met)acrilamida, *N,N*-metilhexil(met)acrilamida, *N,N*-etilhexil(met)acrilamida, *N,N*-propilhexil(met)acrilamida, *N,N*-butilhexil(met)acrilamida, *N,N*-pentilhexil(met)acrilamida, *N,N*-diheptil(met)acrilamida, *N,N*-metilheptil(met)acrilamida, *N,N*-etilheptil(met)acrilamida, *N,N*-propilheptil(met)acrilamida, *N,N*-butilheptil(met)acrilamida, *N,N*-pentilheptil(met)acrilamida, *N,N*-diocil(met)acrilamida, *N,N*-metilocil(met)acrilamida, *N,N*-etilocil(met)acrilamida, *N,N*-propilocil(met)acrilamida, *N,N*-butilocil(met)acrilamida, *N,N*-pentilocil(met)acrilamida y *N,N*-heptilocil(met)acrilamida.

El polímero formado a partir de los monómeros a), b), c) y, opcionalmente, d) también puede contener un monómero adicional e) seleccionado de entre monómeros no iónicos.

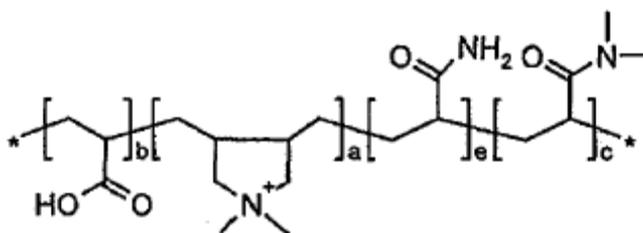
25 Por ejemplo, los componentes no iónicos opcionales e) pueden ser (met)acrilamida, ésteres de (met)acrilato de alquilo C₁-C₆ ramificado o no ramificado, ésteres de (met)acrilato de alquilo C₁-C₆ sustituidos con hidroxilo, *N*-metilacrilamida, poliésteres alcoxilados C₂-C₃ de ácido acrílico y de ácido metacrílico, en particular, ésteres de polietilenglicol y ésteres de polipropilenglicol de (met)acrilato. Otros componentes no iónicos previstos son acetato de vinilo, pirrolidona de vinilo, 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina.

La unidad monomérica de acetato de vinilo se puede hidrolizar en alcohol vinílico.

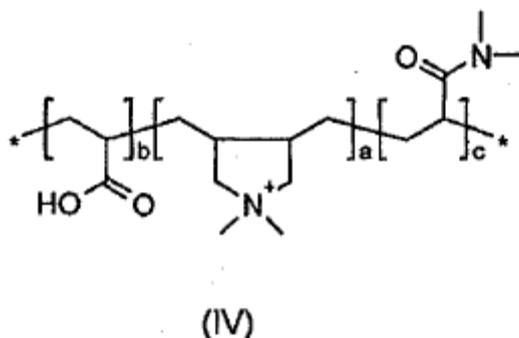
El componente monomérico no iónico opcional e) es preferentemente hidrosoluble.

30 Un monómero hidrosoluble para los fines de la invención significa que al menos el 1, 2 o 3 % en peso del monómero es soluble en agua (a 20 °C).

Así pues, por ejemplo el polímero formado a partir de a), b), c) y, opcionalmente, d) y e) puede tener, por ejemplo, la siguiente fórmula (III) o (IV).



(III)



en las que a, b, c, d y e representan las relaciones molares de cada unidad monomérica o un % en peso del polímero total formado. * puede ser, por ejemplo, un grupo terminal tal como un fragmento de catalizador o un grupo de protección terminal.

5 Relaciones en peso de los componentes a), b), c) y los componentes opcionales d) y e)

El componente monomérico a) puede representar al menos del aproximadamente 0,5 al aproximadamente 40, del aproximadamente 1 al aproximadamente 35, del aproximadamente 2 al aproximadamente 30, del aproximadamente 5 al aproximadamente 25 % en peso del polímero total formado. Por lo general, el componente a) contendrá una cantidad mínima de componente a) del aproximadamente 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 o 16 % en peso con un máximo del aproximadamente 10, 20, 30 o 40 % en peso.

El componente monomérico b) puede representar al menos del aproximadamente 0,1 al aproximadamente 20, del aproximadamente 0,5 al aproximadamente 15, del aproximadamente 0,7 al aproximadamente 12, del aproximadamente 1 al aproximadamente 8 % en peso del polímero total. Lo más común es que el componente aniónico b) sea de un mínimo del aproximadamente 2, 3 o 4 % en peso del peso total del polímero formado, con un máximo del aproximadamente 5, 10, 15 o 20 % en peso.

La relación en peso del componente c) puede ser cualquier cantidad. Sin embargo, lo más común es que el monómero c) represente del aproximadamente 15 al aproximadamente 95 por ciento en peso del peso total del polímero formado. Por ejemplo, el componente c) puede ser del aproximadamente 20 al aproximadamente 90, del aproximadamente 30 al aproximadamente 90 o del aproximadamente 35 al aproximadamente 85 % en peso del peso total del polímero formado.

El componente monomérico c) es no iónico y moderadamente hidrófobo. Por lo tanto, uno cualquiera de los grupos alquilo de la funcionalidad amida (R_3 y R_4), normalmente, no excederá de alquilo C_8 , preferentemente de alquilo C_6 , más preferentemente de alquilo C_4 o especialmente de alquilo C_2 .

Por lo general, el peso del componente c) será al menos del aproximadamente 30, 35, 40, 45, 50 % en peso del polímero formado con una cantidad máxima de componente monomérico c) del aproximadamente 80, 85, 90 o 95 % en peso del polímero formado.

La suma del peso de los monómeros a) y b) variará del aproximadamente 60 al aproximadamente 4 % en peso del peso total del terpolímero formado. Por ejemplo, la suma de los monómeros a) y b) puede ser del aproximadamente 60 al aproximadamente 8, del aproximadamente 55 al aproximadamente 10, del aproximadamente 50 al aproximadamente 15 o del aproximadamente 45 al aproximadamente 20 del peso total del terpolímero formado. Por lo general, el porcentaje en peso de los monómeros a) y b) será inferior al aproximadamente 60% en peso o inferior al aproximadamente 50 por ciento en peso con un mínimo de al menos aproximadamente 15, 20, 25, 30, 35 o 40 por ciento en peso.

La relación molar del monómero a) con respecto al monómero b) puede ser de 1:10 a 10:1. Por ejemplo, la relación molar del monómero a) con respecto al monómero b) es de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1, de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1 y de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1. Por lo general, la relación molar de monómero a) con respecto al monómero b) es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1,1:1.

La cantidad molar de monómero b) será, por ejemplo, inferior o superior a la cantidad molar de monómero a). Por ejemplo, la relación molar de a) con respecto a b) variará de 1,1:1 a 5:1, 1,1:1 a 4:1, más comúnmente de 1,1:1 a 3:1 o de 1,1:1 a 2:1. Como alternativa, por ejemplo, la relación molar de a) con respecto a b) variará de 1:1,1 a 1:5, de 1:1,1 a 1:4, más típicamente de 1:1,1 a 1:3 o de 1:1,1 a 1:2.

Otra forma de ver la relación molar de a) con respecto a b) consiste en determinar la carga neta del terpolímero. Por ejemplo, la carga neta catiónica en el terpolímero puede variar, por ejemplo, de aproximadamente -0,10 a aproximadamente 1,5, de aproximadamente 0,0 a aproximadamente 1,5, de aproximadamente 0,1 a

aproximadamente 0,8, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 meq/g.

5 Otra forma de expresar la relación molar entre los componentes a) y b) es decir que el componente a) superará, por ejemplo, la cantidad molar de componente b) incorporado en el terpolímero en al menos un 10 %. Como alternativa, el componente b) superará, por ejemplo, la cantidad molar de componente a) incorporado en el terpolímero en no más del 10 % o 15 %.

Los terpolímeros de la invención pueden contener opcionalmente un agente de reticulación d). Reticulado significa que el terpolímero puede contener además comonómeros que tienen insaturación etilénica múltiple (distinta de la del componente monomérico a)).

El polímero puede estar reticulado o no reticulado.

10 Los agentes de reticulación típicos son metilenbisacrilamida (MBA); metilenbismetacrilamida; ésteres de ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos insaturados con polioles, diacrilatos y triacrilatos, dimetacrilatos y trimetacrilatos, diacrilato y metacrilato de butanodiol y etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de poli(etilenglicol), diacrilato poli(propilenglicol), cloruro de tetralilammonio (TAAC), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato de pentaeritritol (PETA) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA). También cabe considerar los compuestos de
15 alilo tales como alil(met)acrilato, cianurato de trialilo, maleato de dialilo, ésteres polialílicos, tetraaliloxietano, trialilamina, tetraaliletilendiamina; ésteres alílicos de ácido fosfórico; y/o derivados de ácido vinilfosfónico.

Los agentes de reticulación son, por ejemplo, monómeros insaturados etilénicos al menos difuncionales, y se añadirán durante la formación del terpolímero en cantidades que varían de 20 a 10.000 ppm del contenido total de monómero. Por ejemplo, se prevé que sean de 20 a 1.000 ppm, de 50 a 800 ppm o de 75 a 600 ppm.

20 Algunos agentes de reticulación particularmente preferidos son metilenbisacrilamida (MBA); metilenbismetacrilamida.

La fracción en peso de los comonómeros de reticulación, basada en la masa total de los copolímeros, no es superior al 5 %, 3 % o 2 % en peso, más típicamente del 0,00002 al 2 % en peso, y más preferentemente del 0,00002 al 1 % en peso.

25 El polímero formado se puede cargar catiónica o aniónicamente en las condiciones de uso.

Preferentemente, el polímero está cargado catiónicamente.

El componente monomérico e) no iónico opcional, puede representar del aproximadamente 30 al aproximadamente 0, del aproximadamente 25 al aproximadamente 1, del aproximadamente 20 al aproximadamente 2, del aproximadamente 10 al aproximadamente 5 % en peso del polímero formado. Por ejemplo, se prevé del
30 aproximadamente 30 al aproximadamente 10 o aproximadamente 5 % en peso.

El polímero formado puede ser del 100 al aproximadamente 60 % en peso de componentes monoméricos a), b), c) y, opcionalmente, d). Por ejemplo, el polímero formado puede ser aproximadamente del 60, 65, 70, 75, 85, 80, 90 o aproximadamente 95 % en peso de componentes a), b), c) y, opcionalmente, d). Por lo general, el polímero formado contendrá del aproximadamente 60 al 100 o del aproximadamente 70 al aproximadamente 100 por cien en peso de
35 a), b), c) y, opcionalmente, d).

El polímero añadido a la formulación de limpieza tiene un peso molecular medio (PM) de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10 millones. Por ejemplo, el PM es de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 5.000.000, de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 2.500.000 o de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 1.250.000.

40 El peso molecular medio se determina mediante GPC frente a un patrón de PEO.

El polímero anfótero puede ser aleatorio, de bloques, injertado o de gradiente.

El polímero anfótero puede ser lineal o ramificado.

El polímero es hidrosoluble o hidrodispersable. "Hidrosoluble" a los efectos de la invención significa que el polímero es soluble a aproximadamente 5, aproximadamente 10 o aproximadamente 15 % en peso a 25 °C.

45 Ventajas de las formulaciones de limpieza que tienen polímero

Una de las ventajas del polímero reivindicado en el presente documento en limpiadores de superficies duras es que el polímero reduce el tiempo de secado de superficies verticales. Si bien no se desea quedar ligado a teoría alguna, las superficies hidrófobas provocan la acumulación de las gotas de agua. Si la superficie es vertical, tal como las de un lavavajillas eléctrico donde los platos se apilan en sus bordes, las gotas de agua tienden a rodar hacia abajo
50 rápidamente, proporcionando así un drenaje rápido. Cuanto mayor sea el carácter hidrófobo de la superficie, mayor es el ángulo de contacto del agua y más rápida es la característica de drenaje.

5 Durante el procedimiento de limpieza, el polímero de la formulación se adsorbe sobre la superficie, formando una fina película invisible que queda tras limpiar la superficie. Cuando posteriormente se ensucia, la película hace que las nuevas capas de suciedad se puedan eliminar fácilmente de la superficie. De esta manera, el polímero de la presente invención facilita la eliminación de la suciedad, y también puede evitar que la suciedad se adhiera a una superficie.

10 Las formulaciones de limpieza de la presente invención proporcionan un rendimiento significativamente mejorado de la limpieza de manchas difíciles y se incorporan fácilmente a las soluciones de limpieza existentes. La adsorción de la película a la superficie durante la etapa de limpieza proporciona tanto un mecanismo de liberación de la suciedad como un mecanismo de resistencia a la misma. Además, las superficies tratadas con estas formulaciones se drenan y se secan más rápidamente que las superficies no tratadas. Los productos de limpieza que contienen estos polímeros serán considerablemente beneficiosos para el consumidor frente a los productos existentes carentes de la tecnología de eliminación de la suciedad/secado rápido.

15 Por lo tanto, el polímero de la invención se puede incorporar a las composiciones de limpieza de superficies duras para lavar vajilla a mano o a máquina, o para la limpieza de paneles de cristal, baños, fregaderos, carrocerías de vehículos de motor, paredes de la ducha, inodoros, y placas de vidrio y cerámica.

Una ventaja adicional de estos materiales es su compatibilidad con una amplia selección de formulaciones de limpieza, tanto ácidas como básicas, que contienen tensioactivos catiónicos, aniónicos o no iónicos. Otros polímeros comercialmente disponibles para formulaciones de limpieza de superficies, a menudo, se limitan a tipos de formulaciones de limpieza específicos y no son compatibles universalmente.

20 La presente invención puede tener utilidad en una amplia selección de aplicaciones de cuidado del hogar tales como limpiadores de baño, limpiadores de superficies duras, cuidado del inodoro, lavado de platos, etc. Además, estos materiales pueden ser útiles para la limpieza de automóviles, embarcaciones, toldos, muebles de interior o exterior, ventanas u otras superficies.

25 La composición de limpieza que contiene el polímero es especialmente útil cuando se formula en una composición lavavajillas de uso a mano o a máquina.

El polímero de la invención también se puede usar como un tratamiento para superficies duras. Cuando se aplica el polímero de la invención en un medio líquido a la superficie dura, el polímero residual proporciona un efecto ligeramente hidrófobo que conduce a mejorar la velocidad de secado de la superficie dura. El polímero también funciona para facilitar las posteriores limpiezas de la superficie.

30 La formulación de limpieza

El polímero de la presente invención se añade a la formulación de limpieza a un nivel de entre aproximadamente el 0,01 % y 10 % de nivel activo, por ejemplo, del 0,01 % al 5 %, del aproximadamente 0,1 % al aproximadamente 3 %, del 0,2 % al 2 %, del 0,3 % al 1,5 %, de modo que el polímero se disuelve o se dispersa de manera uniforme.

35 Una de las ventajas particulares del terpolímero es su facilidad de incorporación en formulaciones tanto ácidas como básicas. Por ejemplo, el 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,9 y 1 % en peso se añade fácilmente a la formulación básica o ácida sin que precipite.

Componentes opcionales de la composición de limpieza

40 Las formulaciones de limpieza normalmente son soluciones acuosas de diversos componentes que, por lo general, se encuentran en los productos de limpieza, incluyendo tensioactivos, disolventes, hidrótrofos, agentes quelantes, adyuvantes, ácidos, bases, espesantes, perfumes, conservantes y similares.

Agua

45 Las composiciones de la presente invención generalmente comprenden un vehículo líquido acuoso que incluye agua y, opcionalmente, uno o más disolventes orgánicos. El agua normalmente comprende del aproximadamente 50 % al aproximadamente 100 %, por ejemplo, del aproximadamente 60 % al aproximadamente 98 %, del aproximadamente 80 % al aproximadamente 96 % del vehículo acuoso, formando el disolvente opcional el resto. Se prefiere agua desionizada o blanda.

Disolvente

50 El disolvente, en general, se usa para disolver varios componentes en la composición de limpieza mejorada para formar una mezcla sustancialmente dispersa de manera uniforme. El disolvente también puede funcionar como (i) un agente de limpieza para soltar y solubilizar manchas de grasa o aceite de las superficies; (ii) un agente de inhibición residual para reducir los residuos que quedan tras limpiar una superficie; (iii) un agente detergente y/o (iv) un agente desinfectante, higienizante y/o esterilizante.

El disolvente, cuando se usa, se puede mezclar previamente con los otros componentes de la composición de

limpieza, o se puede añadir total o parcialmente a la composición de limpieza mejorada antes de su uso. El disolvente puede ser hidrosoluble y/o es un disolvente orgánico hidrodispersable. El disolvente se puede seleccionar para que tenga la volatilidad deseada en función de la aplicación de limpieza.

5 Los disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, alcoholes C₁₋₆, dioles C₁₋₆, éteres de alquilo C₁₋₁₀ de alquilenglicoles, éteres de alquilen C₃₋₂₄-glicol polialquilenglicoles, ácidos carboxílicos de cadena corta, ésteres de cadena corta, hidrocarburos isoparafínicos, alcoholes minerales, alquilaromáticos, terpenos, derivados de terpenos, terpenoides, derivados de terpenoides, formaldehído y pirrolidonas. Los alcoholes incluyen, pero sin limitación, metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, butanol, pentanol y hexanol, y sus isómeros. Los dioles incluyen, pero sin limitación, metilen-, etilen-, propilen- y butilen-glicoles. Los éteres de alquilenglicol incluyen, pero sin limitación, 10 monopropiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol, *n*-propiléter de propilenglicol, monobutiléter de propilenglicol, *t*-butiléter de propilenglicol, monoetil- o monopropil- o monobutil-éter de dietilenglicol, metil- o etil- o propil- o butil-éter de di- o tri-poliipropilenglicol, ésteres de acetato y de propionato de glicoléteres. Los ácidos carboxílicos de cadena corta incluyen, pero sin limitación, ácido acético, ácido glicólico, ácido láctico y ácido propiónico. Los ésteres de cadena corta incluyen, pero sin limitación, glicolacetato, y metilsilosanos volátiles cíclicos o lineales. Los disolventes insolubles en agua tales como hidrocarburos isoparafínicos, alcoholes minerales, alquilaromáticos, terpenoides, derivados de terpenoides, terpenos y derivados de terpenos se pueden mezclar con un disolvente hidrosoluble cuando se emplea.

Tensioactivos

20 La composición de limpieza puede incluir una cantidad eficaz de tensioactivo para mejorar el rendimiento de limpieza, estabilizar la composición de limpieza y emulsionar los componentes de limpieza. Se pueden emplear tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos y/o anfóteros convencionales. Los tensioactivos adecuados se describen en "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" (1997), Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, III ed., Volumen 22, p. 332-432 (Marcel-Dekker, 1983), y "McCutcheon's Soaps and Detergents" (EE.UU., 1984).

25 Por lo tanto, el limpiador de superficies duras, por lo general, contendrá un tensioactivo no iónico, aniónico, catiónico, anfótero o zwitteriónico.

30 Los tensioactivos adecuados incluyen, pero sin limitación, glicósido, glicoles, óxido de etileno y aductos mixtos de óxido de etileno/óxido de propileno de alquilfenoles y alcoholes, óxido de etileno y aductos mixtos de óxido de etileno/óxido de propileno de alcoholes de cadena larga y de ácidos grasos, copolímeros de bloques mixtos de óxido de etileno/óxido de propileno, ésteres de ácidos grasos y alcoholes hidrófilos, monooleatos de sorbitano, alcanolamidas, jabones, sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, derivados de ácido propiónico, sulfatos de alcohol y étersulfatos de alcohol, ésteres de fosfato, aminas, óxidos de amina, alquilsulfatos, alquilétersulfatos, sarcosinatos, sulfoacetatos, sulfosuccinatos, cocoanfocarboxi-glicinato, sales de acilésteres superiores de ácido isetiónico, sales de derivados de acilo superiores de taurina o metiltaurina, 35 fenolpoliétersulfatos, derivados de acilo superiores de glicina y metilglicina, alcoholes de alquilarilpoliéter, sales de ácidos imadazolinio-dicarboxílicos sustituidos con alquilo superior, tánnicos, naftosulfonatos, monocloracéticos antraflavínicos, hipúricos, antranílicos, naftoicos, ftálicos, sales de ácidos carboxílicos, ácidos acrílicos, fosfatos, alquilamina etoxilada, etilendiamina alcóxilada, betaínas, sulfobetainas e imidazolininas.

40 También se pueden emplear como tensioactivos laurilsulfato, laurilétersulfato, cocamidopropilbetaína, alquilpoliglicósidos y óxidos de amina. Los óxidos de amina pueden estar etoxilados y/o propoxilados. Un óxido de amina específico incluye, pero sin limitación, óxidos de alquil-di(hidroalquil inferior)amina, óxidos de alquilamidopropil-di(alquil inferior)amina, óxidos de alquil-di-(alquil inferior)amina y/o óxidos de alquilmorfolina, en el que el grupo alquilo tiene 5-25 átomos de carbono y puede estar ramificado, no ramificado, saturado y/o insaturado. Los ejemplos no limitantes de óxidos de amina incluyen, pero sin limitación, óxido de laurildimetilamina.

45 Los tensioactivos también pueden incluir alcoholes etoxilados que tienen un grupo alquilo normalmente de 6 a 22 átomos de carbono; el grupo alquilo es preferentemente lineal, pero podría ser ramificado. Además, los grupos de carbono pueden ser saturados o insaturados. Los alcoholes etoxilados adecuados incluyen los tensioactivos de la serie SURFONIC L de Huntsman. También se pueden usar tensioactivos fluorados como tensioactivo. Un tensioactivo fluorado adecuado es un tensioactivo fluorado no iónico etoxilado. Los tensioactivos fluorados no 50 iónicos etoxilados adecuados incluyen los tensioactivos ZONYL de DuPont.

También se pueden usar tensioactivos a base de silicona adecuados. Estos son, por ejemplo, tensioactivos SURFYNOL de Air Products.

Los tensioactivos catiónicos son, en particular, sales de alquilamonio, de fórmula



55 donde X⁻ representa un haluro, CH₃SO₄⁻ o un ión C₂H₅SO₄⁻; R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan un radical alquilo C₁-C₂₀ o un radical arilo o bencilo; R₃ y R₄ son iguales o diferentes y representan un radical alquilo C₁-C₂₀, un radical arilo o bencilo o un condensado óxido de etileno y/o de óxido de propileno (CH₂CH₂O)_x --(CH₂CHCH₃O)_y --H,

donde x e y varían de 0 a 30 y nunca son simultáneamente cero, tal como bromuro de cetiltrimetilamonio.

Otros ejemplos incluyen compuestos de alquilamonio cuaternario que contienen al menos dos cadenas alquilo unidas a nitrógeno que tienen al menos aproximadamente 16 átomos de carbono, tales como cloruro de distearildiamonio y cloruro de di-sebodiamonio; aminas grasas de alquilo C₈ a C₁₈, amidoalquilaminas y amidoalcanolaminas, y sus sales; aminas etoxiladas; óxidos de amina; e imidazolina.

Normalmente, el tensioactivo es parcial o totalmente hidrosoluble. Cuando se emplea, el tensioactivo comprende al menos aproximadamente 0,001 % y, por lo general, 0,01-10 % de la composición de limpieza. La cantidad de tensioactivo puede ser superior al 10 % cuando la composición de limpieza se formula en concentrado. Preferentemente, el contenido de tensioactivo es del aproximadamente 0,1-2 %.

10 Agente Antimicrobiano

También se puede incluir un agente antimicrobiano en la composición de limpieza. Los ejemplos no limitantes de compuestos cuaternarios útiles que funcionan como agentes antimicrobianos incluyen cloruros de benzalconio y/o cloruros de benzalconio sustituidos, sales de amonio cuaternario (de alquilo y/o hidroxialquilo C₁₋₄) de dos cadenas cortas de dialquilo C₆₋₁₄, cloruros de N-(3-cloroalil)hexaminio, cloruro de bencetonio, cloruro de metilbencetonio y cloruro de cetilpiridinio. Los compuestos cuaternarios útiles como agentes antimicrobianos catiónicos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en cloruros de dialquildimetilamonio, cloruros de alquildimetilbencilamonio, cloruros dialquilmetilbencilamonio, y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente los agentes antimicrobianos de biguanida incluyendo, pero sin limitación, clorhidrato de polihexametilen-biguanida, p-clorofenil-biguanida; 4-clorobencidril-biguanida, hexidina halogenada tal como, pero sin limitación, clorhexidina (1,1'-hexametileno-bis-5-(4-clorofenil-biguanida) y sus sales. Las concentraciones típicas para la eficacia biocida de estos compuestos cuaternarios, especialmente en las composiciones bajas en tensioactivos preferidas del presente documento, varían del aproximadamente 0,001 % al aproximadamente 0,8 %, y preferentemente del aproximadamente 0,005 % al aproximadamente 0,3 % de la composición de uso. Los intervalos de porcentaje en peso de los compuestos de biguanida y/o quat en la composición de limpieza se seleccionan para desinfectar, higienizar y/o esterilizar las superficies domésticas e industriales más comunes.

Los biocidas no cuaternarios también son útiles en las presentes composiciones. Dichos biocidas pueden incluir, pero sin limitación, alcoholes, peróxidos, ácido bórico y boratos, hidrocarburos clorados, compuestos organometálicos, compuestos que liberan halógenos, compuestos de mercurio, sales metálicas, aceite de pino, compuestos orgánicos de azufre, compuestos de yodo, nitrato de plata, compuestos de fosfato cuaternarios y compuestos fenólicos.

Los agentes antimicrobianos preferidos también incluyen ácidos orgánicos tales como ácido acético, láctico, sulfámico y glicólico.

Conservantes

Los conservantes, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, repelente del moho o bacteriostático, metil-, etil- y propil-parabenos, ácidos orgánicos de cadena corta (por ejemplo, ácido acético, láctico y/o glicólico), compuestos de bisguanidina (por ejemplo, Dantogard y Dantogard Plus ambos de Lonza, Inc. y/o Glydant) y/o alcoholes de cadena corta (por ejemplo etanol y/o IPA).

Bacteriostáticos

El repelente del moho o bacteriostático incluye, pero sin limitación, repelentes del moho (incluyendo compuestos no de isotiazolona) incluyendo Kathon GC, una 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, KATHON ICP, una 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, y una mezcla de las mismos, y KATHON 886, una 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, todas disponibles en Rohm y Haas Company; BRONOPOL, un 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, de Boots Company Ltd., PROXEL CRL, un propil-p-hidroxibenzoato, de ICI PLC; NIPASOL M.; un o-fenil-fenol, sal de Na.sup.+, de Nipa Laboratories Ltd., DOWICIDE A, una 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, de Dow Chemical Co., y IRGASAN DP 200, un 2,4,4'-tricloro-2-hidroxidifeniléter, de Ciba Corp.

Adyuvante/tampón

La composición de limpieza puede incluir un adyuvante detergente que aumente la eficacia del agente tensioactivo. El adyuvante detergente también puede funcionar como ablandador y/o un agente secuestrante y de tamponamiento en la composición de limpieza. Se puede usar una variedad de adyuvantes detergentes, e incluyen, pero sin limitación, compuestos de fosfato-silicato, zeolitas, poliactatos de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido, sales alcalinas de ácido nitrilotriacético, carboxilatos, policarboxilatos, carbonatos, bicarbonatos, polifosfatos, aminopolicarboxilatos, polihidroxisulfonatos y derivados de almidón.

Los adyuvantes detergentes también pueden incluir poliactatos y policarboxilatos. Los compuestos de poliactato y policarboxilato incluyen, pero sin limitación, sales de sodio, potasio, litio, amonio y amonio sustituido de etanoldiglicina, metilglicina, ácido diacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotriacético, ácido

etilendiamino-tetrapropiónico, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido nitrilotriacético, ácido oxidisuccínico, ácido iminodisuccínico, ácido melítico, ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico y copolímeros, ácidos bencenopolicarboxílicos, ácido glucónico, ácido sulfámico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácidos fosfónicos orgánicos, ácido acético y ácido cítrico. Estos adyuvantes detergentes también pueden existir bien parcial o totalmente en forma de ión hidrógeno.

El agente adyuvante puede incluir sales de sodio y/o potasio de EDTA y sales de amonio sustituido. Las sales de amonio sustituido incluyen, pero sin limitación, sales de amonio de metilamina, dimetilamina, butilamina, butilendiamina, propilamina, trietilamina, trimetilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, ácido etilendiamin-tetraacético y propanolamina.

Los agentes de tamponamiento y ajuste del pH tales como ácidos y bases, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, ácidos orgánicos, ácidos minerales, sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de silicato, metasilicato, polisilicato, borato, carbonato, carbamato, fosfato, polifosfato, pirofosfatos, trifosfatos, tetrafosfatos, amoniaco, hidróxido, monoetanolamina, monopropanolamina, dietanolamina, dipropanolamina, trietanolamina y 2-amino-2-metil-propanol. Los agentes de tamponamiento preferidos para las composiciones de la presente invención son materiales que contienen nitrógeno. Algunos ejemplos son aminoácidos tales como la lisina o las aminas de alcoholes inferiores como mono-, di- y tri-etanolamina. Otros agentes de tamponamiento que contienen nitrógeno preferidos son tri(hidroximetil)amino-metano ($(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ (TRIS), 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanol, glutamato disódico, *N*-metil-dietanolamida, 2-dimetilamino-2-metilpropanol (DMAMP), 1,3-bis(metilamin)-ciclohexano, 9,3-diamino-propanol-*N,N'*-tetrametil-1,3-diamino-2-propanol, *N,N*-bis(2-hidroxietil)glicina (bicina) y *N*-tris(hidroximetil)metilglicina (tricina). Otros tampones adecuados incluyen carbamato de amonio, ácido cítrico, ácido acético. Las mezclas de cualquiera de los anteriores también son aceptables. Las fuentes inorgánicas de tampones/alcalinidad útiles incluyen amoniaco, los carbonatos de metales alcalinos y fosfatos de metales alcalinos, por ejemplo, carbonato de sodio, polifosfato de sodio. Para más información acerca de los tampones, véase "McCUTCHEON'S Emulsifiers and Detergents, edición norteamericana, 1997, División de McCUTCHEON, MC Publishing Company Kirk y el documento WO 95/07971.

Cuando se emplea, el adyuvante detergente comprende al menos aproximadamente el 0,001 % y normalmente aproximadamente el 0,01-5 % de la composición de limpieza. La cantidad del adyuvante detergente puede superar el aproximadamente 5 % cuando la composición de limpieza se formula como un concentrado. Preferentemente, el contenido de adyuvante detergente es del aproximadamente 0,01-2 %.

Las composiciones de limpieza para eliminar la espuma de jabón y los depósitos calcáreos pueden incluir, por ejemplo, un ácido y, por lo tanto, tendrán un pH inferior a 7, en algunas realizaciones, inferior a aproximadamente 4, y en algunas realizaciones, inferior a aproximadamente 3, 2 o aproximadamente 1. Los ácidos pueden ser orgánicos, inorgánicos o una mezcla de los mismos.

Los ejemplos de los diversos ácidos orgánicos son ácido cítrico, ácido láctico, ácido maleico, ácido málico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y mezclas de los mismos. Los ejemplos de los diversos ácidos inorgánicos que se pueden usar son ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y mezclas de los mismos.

Las composiciones de limpieza o composiciones adecuadas para su uso en superficies duras no porosas tales como el vidrio o los espejos y eficaces para aplicar una película sobre la superficie no porosa, también pueden incluir, por ejemplo, sustancias básicas. Así pues, la composición tendrá un pH superior a 7, en algunas realizaciones, superior a 9 o 10, y en algunos casos de hasta 11 y superior.

Las bases adecuadas incluyen sodio, potasio, litio e hidróxidos y aminas de amonio. También se contemplan las alcanolaminas tales como dietanolisopropanolamina y diglicoldiisopropanolamina.

Sorprendentemente, la presente terpolímero cuando se incorpora, bien en una composición de limpieza básica, ácida o neutra, no precipita fuera de la composición. Cuando el terpolímero se añade a la composición de limpieza en una cantidad eficaz, el terpolímero se mantiene dispersado o disuelto dentro de la formulación, preferentemente formando soluciones transparentes.

Adyuvantes adicionales

La composición de limpieza puede incluir adyuvantes adicionales. Los adyuvantes incluyen, pero sin limitación, fragancias o perfumes, ceras, tintes y/o colorantes, materiales solubilizantes, estabilizantes, espesantes, antiespumantes, hidrotropos, lociones y/o aceites minerales, enzimas, agentes de blanqueamiento, modificadores del punto de turbidez, conservantes y otros polímeros. Las ceras, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, carnauba, cera de abeja, esperma de ballena, candelilla, parafina, lanolina, goma laca, esparto, ouricurí, cera de polietileno, cera de naftalina clorada, vaselina, cera microcristalina, cera de cerasina, cera de ozoquerita y/o rezowax. Los materiales solubilizantes, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, hidrotropos (por ejemplo, sales hidrosolubles de ácidos orgánicos de bajo peso molecular tales como sales de sodio y/o potasio de ácido xilensulfónico). Los ácidos, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, hidroxiacidos orgánicos, ácidos cítricos, ácido cetó y similares. Los espesantes, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, ácido poliacrílico, goma de

5 xantano, carbonato de calcio, óxido de aluminio, alginatos, goma guar, metilo, etilo, arcillas y/o propilhidroxixelulosas. Los antiespumantes, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, siliconas, aminosiliconas, mezclas de silicona y/o mezclas silicona/hidrocarburos. Las lociones, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, aclorofeno y/o lanolina. Las enzimas, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, lipasas y proteasas, y/o hidrótrópos tales como sulfonatos de xileno y/o sulfonatos de tolueno. Los agentes de blanqueamiento, cuando se usan, incluyen, pero sin limitación, perácidos, fuentes de hipohalito, peróxido de hidrógeno y/o fuentes de peróxido de hidrógeno.

Materiales absorbentes

10 La composición de limpieza de la presente invención se puede usar de forma independiente o en combinación con un material absorbente y/o adsorbente. Por ejemplo, la composición de limpieza se puede formular para su uso en combinación con una toallita limpiadora, una esponja (de celulosa, sintética, etc.), toalla de papel, servilleta, bayeta, toalla, trapo, fregona, escobilla de goma y/u otro dispositivo de limpieza que incluya un material absorbente y/o adsorbente.

15 La toallita limpiadora puede ser de un material no tejido tal como fibras o materiales de lámina fibrosa no tejidos, conformado, materiales flexibles *airlaid*, *spun bond*, de fibra húmeda, cardado y/o materiales hidroentrelazados (también conocidos como *spunlaced*). La toallita limpiadora también puede estar fabricada de materiales tejidos tales como fibras de algodón, mezclas de algodón/nylon y/o otros productos textiles. La toallita limpiadora también puede incluir pulpa de madera, una mezcla de pulpa de madera y/o fibras sintéticas, por ejemplo, poliéster, rayón, nylon, polipropileno, polietileno y/o polímeros de celulosa.

20 Cuando la formulación de limpieza se incorpora en un material absorbente, la composición de limpieza puede incluir una cantidad eficaz de agente de liberación para aumentar la cantidad de polímero liberado de la toallita limpiadora sobre una superficie. El agente de liberación es preferentemente una especie iónica diseñada para competir con el polímero por sitios en la toallita limpiadora, aumentando de ese modo la liberación de polímero de la toallita limpiadora durante su uso. El agente de liberación puede incluir una sal. Se puede usar una variedad de diferentes sales tales como, pero sin limitación, sales monovalentes, sales divalentes, sales orgánicas y similares.

30 Durante el procedimiento de limpieza, el polímero de la formulación se adsorbe en la superficie, formando una fina película invisible que permanece después de su limpieza. Cuando se vuelve a ensuciar, la película hace que las nuevas capas de suciedad se puedan eliminar fácilmente de la superficie. De esta manera, el polímero de la presente invención facilita la eliminación de la suciedad, y también puede evitar que la suciedad se adhiera a una superficie.

La composición de limpieza que contiene el polímero puede tener cualquier forma que permita un tratamiento adecuado de la superficie dura que se necesite limpiar. Esto podría incluir líquidos vertibles o líquidos pulverizables, líquidos diluibles, cremas o pastas, aerosoles, líquidos que se aplican previamente en un producto de limpieza, concentrado, un gel, productos sólidos o en polvo que se deben mezclar primero con agua.

35 Preparación de los polímeros

Los terpolímeros anfóteros de la presente invención se pueden preparar de una manera sencilla mediante el procedimiento que se describe a continuación.

Los polímeros usados en los limpiadores de superficies duras se preparan mediante polimerización en solución convencional (acuosa).

40 Los presentes terpolímeros de la invención son hidrosolubles o hidrodispersables.

La expresión "terpolímeros hidrosolubles" para los fines de la invención significa que el polímero forma una solución transparente en el intervalo de uso.

45 Los copolímeros de la invención se pueden obtener de acuerdo con las técnicas conocidas para la preparación de copolímeros, en particular, mediante polimerización mediada por radicales de los monómeros de partida etilénicamente insaturados, que son compuestos conocidos o que pueden ser fácilmente obtenidos por un experto en la materia usando procedimientos sintéticos convencionales de química orgánica.

La polimerización mediada por radicales se lleva a cabo preferentemente en un ambiente libre de oxígeno, por ejemplo, en presencia de un gas inerte (helio, argón, etc.) o nitrógeno. La reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte, preferentemente metanol o etanol, y más preferentemente en agua.

50 La polimerización se inicia mediante la adición de un iniciador de la polimerización. Los iniciadores usados son los iniciadores de radicales libres habitualmente usados en la técnica. Los ejemplos comprenden perésteres orgánicos (peroxipivalato *t*-butílico, peroxipivalato *t*-amílico, peroxi-alfa-etilhexanoato *t*-butílico, etc.); compuestos orgánicos de tipo azo, por ejemplo, clorhidrato de azobisamidinopropano, azobisisobutironitrilo, azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo, etc.); peróxidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peróxido de bencilo y peróxido de

butilo, etc.; sistemas iniciadores rédox, por ejemplo, los que comprenden agentes oxidantes, tales como persulfatos (en particular, persulfatos de amonio o de metales alcalinos, etc.); cloratos y bromatos (incluyendo cloratos y/o bromatos inorgánicos u orgánicos); agentes reductores tales como sulfitos y bisulfitos (incluyendo sulfitos o bisulfitos inorgánicos y/u orgánicos); ácido oxálico y ácido ascórbico, así como mezclas de dos o más de estos compuestos.

- 5 Los iniciadores preferidos son iniciadores hidrosolubles. Se prefieren particularmente el persulfato de sodio y clorhidrato de azobisamidinopropano.

Como variante, la polimerización se puede iniciar por irradiación con luz ultravioleta. La cantidad de iniciadores usados es, en general, una cantidad que pueda ser suficiente para iniciar la polimerización. Los iniciadores están presentes preferentemente en una cantidad que varía del 0,001 % al aproximadamente 10 % en peso con relación al peso total de los monómeros, y están preferentemente en una cantidad inferior al 0,5 % en peso con relación al peso total de los monómeros, estando una cantidad preferida en el intervalo del 0,005 % al 0,5 % en peso con relación al peso total de los monómeros. El iniciador se añade a la mezcla de polimerización de manera continua o de manera discontinua.

15 La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 125 °C, preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, y lo más especialmente de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 110 °C.

El tiempo de reacción total puede variar de 1 a aproximadamente 90 horas.

Ejemplos

Preparación de polímeros para formulaciones de limpieza

20 Ejemplo 1

Se purga un reactor de un litro con nitrógeno. Se añaden al reactor las cargas iniciales de 15,5 g de solución de DADMAC (65,9 %), 1,3 g de *N,N*-dimetilacrilamida, 40 mg de solución de ácido acrílico (99 %), 15 g de solución de NaEDTA (10 %) y 250 g de agua desionizada. Se ajusta el pH de la mezcla de reacción hasta aproximadamente 4,0 ± 0,2 con solución de HCl (5 %).

25 Se agitan los reactivos a 210 rpm y se calienta hasta 100 °C. Se prepara una carga de monómero a partir de 6,7 g de solución de DADMAC (65,9 %), 54 g *N,N*-dimetil-acrilamida, 3,25 g de solución de ácido acrílico (99 %), 70 mg de ácido mercaptoacético y 110 g de agua desionizada. Se ajusta el pH de la solución cargada a aproximadamente 4,0 ± 0,2 con solución de NaOH (10 %). Se cargan inicialmente 5 ml del monómero suministrado a la mezcla reactante. Se introduce el iniciador (persulfato de amonio, 0,2 g en 20 ml de agua) a un ritmo de 0,22 ml/min mientras que el resto de monómero se suministra durante 60 min. Una vez completado el suministro de monómero, se enjuaga el recipiente que contiene la carga de monómero con 10 ml de agua desionizada y se carga en el reactor. Se sigue cargando iniciador al mismo ritmo hasta que se completa. Se mantiene el lote a 100 °C durante 0,5 horas más.

35 Se añade una carga de post-tratamiento de metabisulfito de sodio (solución acuosa al 2 % en peso, 3 ml) a un ritmo de 0,6 ml/min hasta que se completa. Luego se mantiene el lote a 100 °C durante otra 0,5 h. Se enfría el reactor y se descarga el producto.

Se produce un terpolímero de *N,N*-dimetilacrilamida/dialidimetilamonio/ácido acrílico (75,6/20/4,4 respectivo contenido de monómero en % en peso). El terpolímero porta una carga positiva en exceso, es decir, la relación molar de DADMAC con respecto al ácido acrílico es superior a 1. El peso molecular medio es de 120 kilodaltons. La carga del terpolímero es de 0,63 meq/g.

40 Se preparan varios polímeros como se ha descrito anteriormente, pero variando el porcentaje en peso de los monómeros. En varios casos, se añade un monómero no iónico adicional, acrilamida.

Tabla 1: Polímeros formados a partir de los monómeros M1, M2, M3 y, opcionalmente, M4

Ejemplo	M1 (% en peso)	M2 (% en peso)	M3 (% en peso)	M4 (% en peso)	M5	M6	PMp (10 ³)	PMn (10 ³)	Reticulado
1	20	4,4	75,6	-			120	20,5	No
2	20	4,4	55,6	20			974	49,3	Sí
3	20	4,4	75,6	-			420	43,7	Sí
4	20	4,4	55,6	20			132	18,7	No

(Continuación)

Ejemplo	M1 (% en peso)	M2 (% en peso)	M3 (% en peso)	M4 (% en peso)	M5	M6	PMp (10 ³)	PMn (10 ³)	Reticulado
5	40	8,8	51	-					No
6	15,4	-	80	-	5,2				No
7	20	-	47,4	20	-	12,6			Sí
8	20	2,2	30	41,5	-	6,3			No

M1 es cloruro de dialidimetilamonio (DADMAC)
M2 es ácido acrílico
M3 es *N,N*-dimetilacrilamida
M4 es acrilamida (no sustituida).
M5 es ácido metacrílico
M6 es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS).

Todos los polímeros son hidrosolubles hasta aproximadamente el 10 % en peso.

5 El agente de reticulación es bisacrilamida de metileno (MBA). 300 ppm de MBA en base a los monómeros totales cargados.

Formulaciones típicas que contienen polímeros

Líquido lavavajillas de uso a mano, manzana verde

Ingrediente	Descripción química	% en peso (activo)
Agua desionizada		Resto
CALSOFT L-60	Dodecibencenosulfonato de sodio	24
CALFOAM EA-703	Laureth-sulfato de amonio	4,2
SXS (40 %)	Xilenosulfato sódico	4,82
Ácido cítrico (10 %)		0,11
GLUCOPON 625 UP	Laurilpoliglucósido	3
Ninol 40-CO	Cocoamida DEA	3
EDTA trisódico		1
DANTOGUARD	DMDM Hidantoína	0,04
Polímero (Ejemplo 3)		0,5
IRAGON YELLOW AYE23 (0,5 %)		0,6
IRAGON BLUE ABL9 (0,1 %)		0,2
TINOGARD APA		0,05
Apple Frenzy		0,07
	% de sólidos	40,67

Detergente lavavajillas de uso a máquina

Ingrediente	Descripción química	% en peso (activo)
Microgránulos Eltesol SX	Xilenosulfonato de sodio	6,50
Metasilicato de sodio		4,00

(Continuación)

Ingrediente	Descripción química	% en peso (activo)
Empilan KA590	Alcohol etoxilado	1,00
Surfadone LP-100 (ISP)	Tensioactivo	1,00
Hidróxido de potasio		3,00
Polímero (Ejemplo 2)		0,5
EDTA		0,15
Pirofosfato tetrapotásico		15,00
Alcohol isopropílico		3,00
Integra 44 (ISP)		0,15
Agua		Resto

Prueba de polímeros en formulaciones de limpieza

- 5 Se combina el polímero de la invención con tres formulaciones separadas. Se compara cada formulación con polímero con la formulación sin polímero (control) en varios ensayos convencionales.

Las formulaciones son:

Formulación SCRUB FREE® adquirida comercialmente, un producto de Church y Dwight. Se añade polímero activo al 0,50 % en peso directamente a la fórmula adquirida comercialmente, y se agita para dispersarlo o disolverlo completamente en la formulación. Esta formulación es ácida (pH de 1,2)

- 10 Se compra la formulación SCRUBBING BUBBLES® en aerosol, un producto de SC Johnson. Se añade polímero activo al 0,50 % en peso directamente a la fórmula adquirida comercialmente, y se agita para dispersarlo o disolverlo completamente en la formulación. La formulación es básica (pH de 11,0) y contiene compuestos cuaternarios hidrófobos sustanciales superficiales (agente antibacteriano).

Ingrediente	% en peso
¹ Versene 100	8
DPnP	2
Tergitol 15 S-7	1
Agua	88,675
Ácido cítrico	0,325
pH	10
Versene 100 es sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetraacético. DPnP es <i>n</i> -propiléter de dipropilenglicol DOWANOL. Se añade directamente polímero activo al 0,5 % en peso al limpiador de baños alcalino para dispersarlo o disolverlo completamente en la formulación. Tergitol 15 S-7 es alcohol C ₁₂ -C ₁₄ secundario etoxilado con 7 moles de óxido de etileno.	

- 15 Resultados de las pruebas de aplicación

Tabla 2: Resultados de las pruebas de aplicación

Ejemplo	Scrub Free		Scrubbing Bubbles		Limpiador de baño alcalino	
	¹ Repelencia de la espuma de jabón	² % de producto seco a los 30 segundos	Repelencia de la espuma de jabón	% de producto seco a los 30 segundos	Repelencia de la espuma de jabón	% de producto seco a los 30 segundos
1	4,75	98	4	99	2,125	100
2	2,25	86	4,25	83	1,875	15
3	4,5	81	2,25	65	3,125	35

(Continuación)

Ejemplo	Scrub Free		Scrubbing Bubbles		Limpiador de baño alcalino	
	1Repelencia de la espuma de jabón	2% de producto seco a los 30 segundos	Repelencia de la espuma de jabón	% de producto seco a los 30 segundos	Repelencia de la espuma de jabón	% de producto seco a los 30 segundos
4	5	96	5	96	2,125	96
Control (sin polímero)	0	8	0	96	0	5

5 1. Suciedad de espuma de jabón. Se prepara una solución de oleato de potasio al 4 % y estearato de sodio al 0,5 % en 300 ml de agua desionizada. Se agita la solución con un mínimo de calor hasta que el oleato de potasio se disuelve completamente. A continuación, se añaden 150 ml de solución de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 2,5 % en agua desionizada, generando un precipitado blanco. Se agita brevemente la mezcla, luego se añaden 0,09 g de azul de metileno a la solución de 450 ml. Se agita la solución hasta que se mezcla bien y se filtra a través de un embudo de vidrio fritado. Se enjuaga el producto sólido hasta que el licor madre toma un color azul cielo o aproximadamente 3 veces. Se transfiere el sólido húmedo a otro recipiente al que se añaden aproximadamente 110 ml de agua desionizada. Se agita la mezcla con un agitador mecánico hasta que la suspensión alcanza una consistencia uniforme. [Se almacena la solución en suspensión en un refrigerador cuando no esté en uso.]

15 Se aplican 2 ml de solución de polímero al 0,5 % en una formulación de limpieza sobre una toalla de papel de aproximadamente 5 cm cuadrados. A continuación, se limpia con movimientos ascendentes y descendentes la mitad de un azulejo blanco de 10 cm x 10 cm con la toalla de papel (Home Depot) 12 veces. El lado no tratado se limpia con una formulación sin polímero usando el mismo procedimiento de aplicación. Luego se deja secar al aire el azulejo durante 1 hora, y se mide el ángulo de contacto. A continuación, se aplican 0,3-0,4 g de espuma de jabón con un pincel frotando la suciedad sobre la superficie del azulejo con movimientos muy cortos. Se dejan secar los azulejos al aire durante una hora en el banco superior.

20 Se colocan las azulejos sucios bajo un pulverizador de flujo de agua desionizada (caudal de 30ml/s) durante dos minutos, manteniéndolos en un ángulo de 45 grados con respecto a la corriente de agua. La corriente de agua se dirige hacia el centro del azulejo para que el patrón de pulverización golpee ambos lados del mismo en cantidades iguales. Tras retirarlos de la corriente de agua, se secan los azulejos al aire y se evalúan visualmente en una escala de 0 a 5, siendo 5 el valor de mayor eficacia y representando 0 una repelencia prácticamente nula de la espuma de jabón.

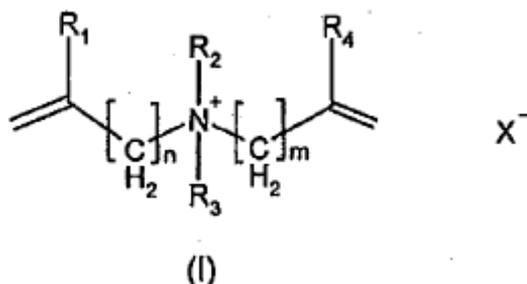
25 2. Procedimiento de prueba del secado. Se aplican 3 ml de solución de polímero al 0,5 % en una formulación de limpieza sobre una toalla de papel de aproximadamente 5 x 13 cm. A continuación se limpia con movimientos ascendentes y descendentes todo un azulejo negro de 10 cm x 10 cm con la toalla de papel (Home Depot) 12 veces. Luego se deja secar al aire el azulejo durante 1 hora, y se aclara con un pulverizador de flujo de agua desionizada (caudal de 30ml/s) durante 30 segundos. Inmediatamente después del procedimiento de aclarado, se mantiene el azulejo húmedo vertical en un ángulo de aproximadamente 65°. 30 segundos después del procedimiento de aclarado, se calcula el % del azulejo que se ha secado mediante observación visual y se anota.

30 El polímero de la invención proporciona una alta repelencia a la espuma de jabón junto con un tiempo de secado rápido de las superficies verticales.

REIVINDICACIONES

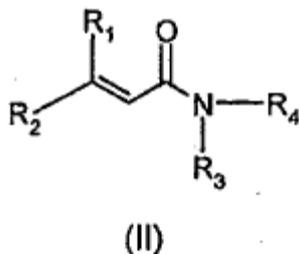
1. Un limpiador de superficies duras o tratamiento de superficies duras que comprende un terpolímero que se forma a partir de:

a) un monómero catiónico descrito por la fórmula (I)



5 en la que: R₁ y R₄, independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado; R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan un grupo alquilo, grupo hidroxialquilo en el que el grupo alquilo es una cadena C₁-C₆ lineal o ramificada; n y m son números enteros entre 1 y 3;

10 y X⁻ representa un contraión;
 b) un monómero aniónico seleccionado del grupo de monómeros que consiste en ácidos carboxílico, sulfónico, sulfúrico, fosfónico o fosfórico C₃-C₈, anhídridos y sales de los mismos;
 c) una (met)acrilamida sustituida descrita por la fórmula (II)



15 R₁ es hidrógeno o metilo,
 R₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₂,
 R₃ y R₄ son independientemente alquilo C₁-C₈;
 y
 d) opcionalmente, un agente de reticulación.

20 2. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente monomérico catiónico a) representa al menos del 0,5 al 40, preferentemente del 1 al 35, más preferentemente del 2 al 30 y lo más preferentemente del 5 al 25 % en peso del terpolímero total formado.

25 3. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras, en el que el componente monomérico aniónico b) representa al menos del 0,1 al 20, preferentemente del 0,5 al 15, más preferentemente del 0,7 al 12 y lo más preferentemente del 1 al 8 % en peso del polímero total.

4. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras, en el que el componente monomérico no iónico c) representa al menos del 15 al 95, preferentemente del 20 al 90, más preferentemente del 30 al 90 y lo más preferentemente del 35 al 85.

30 5. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente monomérico catiónico a) se selecciona del grupo de monómeros catiónicos que consiste en cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), bromuro de dialildimetilamonio, sulfato de dialildimetilamonio, fosfato de dialildimetilamonio, cloruro de dimetilalidimetilamonio, cloruro de dietilalidimetilamonio, cloruro de dialildi(beta-hidroxietil)amonio y cloruro de dialildietilamonio

35 6. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente monomérico aniónico b) se selecciona del grupo de monómeros aniónicos que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, ácido metilmalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido sórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido estirilacrílico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido

- 5 aconftico, ácido fenilacrílico, ácido citracónico, ácido vinilbenzoico, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido etilensulfónico, ácido vinilsulfúrico, ácido 4-vinilfenilsulfúrico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido 2-propeno-1-sulfónico, ácido etilenfosfónico, ácido vinil-fosfórico, ácido divinil-fosfónico, ácido alil-fosfónico, ácido metalil-fosfónico, ácido metacrilamidometano-fosfónico, ácido 2-arilamido-2-metilpropano-fosfónico, 3-fosfonopropil-acrilato y 3-fosfonopropil-metacrilato, preferentemente, el monómero aniónico es seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico o ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS).
7. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la suma del peso de los monómeros a) y b) variará del 60 al 4, preferentemente del 60 al 8, más preferentemente del 55 al 10 y lo más preferentemente del 50 al 15 % en peso del peso total del terpolímero formado.
8. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la (met)acrilamida sustituida del componente c) es seleccionado del grupo que consiste en *N,N*-dimetil(met)acrilamida, *N,N*-metiletil(met)acrilamida, *N,N*-dietil(met)acrilamida, *N,N*-metilpropil(met)acrilamida, *N,N*-etilpropil(met)acrilamida, *N,N*-metilpropil(met)acrilamida, *N,N*-dipropil(met)acrilamida, *N,N*-metilbutil(met)acrilamida; *N,N*-etilbutil(met)acrilamida, *N,N*-dibutil(met)acrilamida y *N,N*-propilbutil(met)acrilamida, *N,N*-dipentil(met)acrilamida, *N,N* metilpentil(met)acrilamida, *N,N*-etilpentil(met)acrilamida, *N,N*-propilpentil(met)acrilamida, *N,N*-butilpentil(met)acrilamida, *N,N*-dihexil(met)acrilamida, *N,N*-metilhexil(met)acrilamida, *N,N*-etilhexil(met)acrilamida, *N,N*-propilhexil(met)acrilamida, *N,N*-butilhexil(met)acrilamida, *N,N*-pentil-hexil(met)acrilamida, *N,N*-diheptil(met)acrilamida, *N,N*-metilheptil(met)acrilamida, *N,N*-etilheptil(met)acrilamida, *N,N*-propilheptil(met)acrilamida, *N,N*-butilheptil(met)acrilamida, *N,N*-pentilheptil(met)acrilamida, *N,N*-dioctil(met)acrilamida, *N,N*-metilooctil(met)acrilamida, *N,N*-etilooctil(met)acrilamida, *N,N*-propilooctil(met)acrilamida, *N,N*-butilooctil(met)acrilamida, *N,N*-pentilooctil(met)acrilamida y *N,N*-heptilooctil(met)acrilamida.
9. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el limpiador de superficies duras contiene además un tensioactivo no iónico, aniónico, catiónico, anfótero o zwitteriónico.
10. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el pH del limpiador de superficies duras es ácido o alcalino.
11. El limpiador de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el limpiador de superficies duras está en forma de un líquido vertible o pulverizable, líquido diluible, crema o pasta, aerosol, líquidos que se aplican previamente en un producto de limpieza, concentrado, gel, productos sólidos o en polvo que se deben combinar primero con agua.
12. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el terpolímero comprende del aproximadamente 0,1 al aproximadamente 10 % en peso de la composición del limpiador de superficies duras.
13. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el terpolímero está formado por un monómero no iónico adicional, y el monómero no iónico adicional es seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilamida, ésteres de (met)acrilato de alquilo C₁-C₆ ramificados o no ramificados y ésteres de (met)acrilato de alquilo C₁-C₆ sustituidos con hidroxilo, *N*-metilacrilamida, ésteres de polietilenglicol y polipropilenglicol de (met)acrilato, acetato de vinilo, pirrolidona de vinilo, 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina.
14. El limpiador de superficies duras o el tratamiento de superficies duras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el limpiador de superficies duras se incorpora a composiciones de limpieza para lavar vajilla a mano o a máquina, para limpiar paneles de vidrio, baños, lavabos, carrocerías de vehículos a motor, paredes de ducha, inodoros, y placas de vidrio y cerámica.
15. Un procedimiento para reducir el tiempo de secado, preferentemente en superficies verticales, de una composición de limpieza líquida que comprende las etapas de aplicar la composición de limpieza en una superficie dura, composición de limpieza que comprende una cantidad eficaz del terpolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la composición de limpieza está formulada en una composición lavavajillas de uso a mano o a máquina.