

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 391**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 17/04** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2009 E 09164872 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2272942**

54 Título: **Composición limpiadora para superficies duras**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.07.2014**

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)**  
**One Procter & Gamble Plaza**  
**Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**MERTENS, ANNICK JULIA OSCAR;**  
**DELEERSNYDER, GEERT ANDRE;**  
**DELPLANCKE, PATRICK FIRMIN AUGUST y**  
**SCIALLA, STEFANO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 472 391 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición limpiadora para superficies duras

### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición para limpiar una superficie dura y un proceso para limpiar una superficie dura con dicha composición. La composición limpiadora para superficies duras en la presente memoria comprende un polímero de polibetaína según se define en la presente memoria más adelante y un homopolímero de vinilpirrolidona o copolímero, con una relación de peso determinada.

### Antecedentes de la invención

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

- 15 En las aplicaciones para limpiar superficies duras, el aspecto resultante de la superficie dura después de la limpieza de la superficie dura es de alta relevancia. Por supuesto, dicha aplicación para limpiar superficies duras no sólo tiene que proporcionar una superficie limpia sino que la superficie dura debe tener un aspecto brillante. Además, dotar a la superficie dura con propiedades que repelen la suciedad, lo que supone la prevención o al menos la reducción de deposición de suciedad después de una operación de limpieza inicial, es una propiedad deseada. Además, se desea proporcionar una ventaja de limpieza para la vez siguiente, donde se facilita la limpieza posterior de una superficie inicialmente limpia. Existe también la necesidad de proporcionar una ventaja de secado rápido a superficies duras inclinadas o verticales.

- 25 En EP-2 025 743 se describe una composición limpiadora para superficies duras que comprende un copolímero, en donde dicho copolímero comprende una unidad A de ion híbrido o una mezcla de la misma y otra unidad B o una mezcla de la misma, en donde dicha unidad A comprende un grupo betaína o una mezcla del mismo y donde dicho grupo betaína de dicha unidad A es un grupo sulfobetaina o una mezcla del mismo, y en donde dicha unidad B se deriva de vinil pirrolidona.

- 30 Los homopolímeros y copolímeros de polivinilpirrolidona se han utilizado en una composición limpiadora para superficies duras para proporcionar ventajas de secado rápido, especialmente en superficies duras verticales o inclinadas. Sin embargo, con respecto a las composiciones limpiadoras para superficies duras actualmente comercializadas, se ha descubierto que se puede mejorar todavía más la capacidad con respecto al brillo de dichas composiciones utilizadas en aplicaciones para limpiar superficies duras. Además, se ha descubierto que también se puede mejorar todavía más la capacidad con respecto al hecho de repeler la suciedad y la limpieza de mantenimiento de dichas composiciones utilizadas en aplicaciones para limpiar superficies duras.

- 35 Por este motivo, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición limpiadora para superficies duras que presenta una buena capacidad de brillo, una buena capacidad de repulsión de la suciedad, y/o una buena capacidad en la ventaja de la limpieza de mantenimiento con una buena capacidad de secado rápido en superficies duras inclinadas o verticales.

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

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

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

### Sumario de la invención

La presente invención queda definida mediante las reivindicaciones.

50

**Descripción detallada de la invención**Composición limpiadora para superficies duras

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

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

15 La composición limpiadora para superficies duras líquida preferida en la presente memoria tiene una viscosidad de 1 cps o mayor, más preferiblemente de 1 cps a 20.000 cps, y aún más preferiblemente de 1 cps a 500 cps a 20 °C medida con un reómetro avanzado AR 1000 de TA instrument con un husillo cónico de 2° a 10/s.

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

20 En una realización preferida, la composición limpiadora para superficies duras líquida en la presente memoria es una composición neutra a alcalina, preferiblemente una composición alcalina. Así, el pH de la composición limpiadora para superficies duras líquida en la presente memoria es de 7 a 14, preferiblemente de 7,1 a 14, más preferiblemente de 7,1 a 13, aún más preferiblemente de 7,1 a 12 y con máxima preferencia de 8,0 a 11. De hecho, se ha descubierto sorprendentemente que la capacidad limpiadora de la grasa se ve mejorada todavía más en estos intervalos de pH alcalino a neutro preferidos, preferiblemente intervalos de pH alcalinos. Por tanto, la composición limpiadora para superficies duras líquida en la presente memoria puede también comprender un ácido o base (como se describe, a continuación, en la presente memoria) para ajustar el pH según sea apropiado, preferiblemente una base.

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

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

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

50 Un nivel típico de un ácido de este tipo, si está presente, es de 0,01% a 20%, preferiblemente de 0,04% a 15% y más preferiblemente de 0,05% a 10%, en peso de la composición total.

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

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

Niveles típicos de estas bases, cuando están presentes, son de 0,01% a 5,0%, preferiblemente de 0,05% a 3,0% y más preferiblemente de 0,1% a 2%, en peso, de la composición total.

5 Proceso de limpieza de una superficie dura

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En el proceso en la presente memoria, la composición limpiadora para superficies duras de la presente memoria se aplica en dicha superficie por medios convencionales conocidos por los expertos. De hecho, la composición de la presente memoria se puede aplicar vertiendo o pulverizando dicha composición, preferiblemente en forma líquida, en dicha superficie. En una realización preferida, el proceso para limpiar una superficie dura en la presente memoria

5 incluye las etapas de aplicar, preferiblemente pulverizar, dicha composición limpiadora para superficies duras, preferiblemente en forma líquida, sobre dicha superficie dura, dejar dicha composición limpiadora para superficies duras actuando sobre dicha superficie durante un período de tiempo para permitir actuar a dicha composición, preferiblemente sin aplicar una acción mecánica, y opcionalmente eliminar dicha composición limpiadora para superficies duras, preferiblemente eliminar dicha composición limpiadora para superficies duras aclarando dicha superficie dura con agua y/o limpiar dicha superficie dura con un instrumento apropiado, p. ej., una esponja, un papel, una bayeta o similares.

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

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

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

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

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

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

Polímero de polibetaína

Definiciones

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

La expresión “unidad derivada de un monómero” significa en la presente memoria las diferentes unidades de las unidades  $A_{\text{precursores}}$ , para denotar una unidad que se puede obtener directamente de dicho monómero a través de la polimerización. De hecho, una unidad que derive de un éster de ácido acrílico o metacrílico no cubre una unidad con la fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ , respectivamente, obtenida mediante la polimerización de un éster de ácido acrílico o metacrílico o un éster de acetato de vinilo respectivamente y, a continuación, hidrolizando, por ejemplo. Una unidad que derive de ácido acrílico o metacrílico cubre, por ejemplo, una unidad obtenida mediante la polimerización de un monómero (por ejemplo un éster de ácido acrílico o metacrílico) haciendo, a continuación, reaccionar al polímero obtenido (por ejemplo mediante hidrólisis) con el fin de obtener unidades con una fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$ , o  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$ . Una unidad que derive de un alcohol vinílico cubre, por ejemplo, una unidad obtenida mediante la polimerización de un monómero (por ejemplo un éster de vinilo), haciendo, a continuación, reaccionar al polímero obtenido (por ejemplo mediante hidrólisis) con el fin de obtener unidades con una fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ . Las unidades que derivan de un monómero A se pueden haber obtenido, por ejemplo, a través de la polimerización de monómeros  $A_{\text{precursor}}$  y, a continuación, una reacción de post-polimerización con el fin de obtener unidades que comprendan el grupo betaínico. Las unidades A no se consideran unidades que deriven de monómeros  $A_{\text{precursores}}$  que no contienen el grupo betaínico.

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

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

#### Polímero de polibetaína

El polímero de polibetaína según la presente invención comprende una unidad A de ion híbrido en donde la unidad A comprende un grupo betaína caracterizado por:

- el grupo betaína de la unidad A es un grupo sulfobetáinico.

El polímero de polibetaína según la presente invención es un homopolímero.

#### Unidades A que contienen un grupo sulfobetáinico

El grupo betaínico de las unidades A contiene un grupo aniónico y un grupo catiónico, con al menos uno de los grupos que contiene un átomo de azufre. El grupo betaínico es un grupo sulfobetáinico que contiene un grupo sulfonato y un grupo de amonio cuaternario.

Los grupos betaínicos son de forma típica los grupos colgantes del polímero de polibetaína en la presente memoria, obtenidos de forma típica a partir de monómeros que contienen al menos un etileno no saturado.

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

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



en donde:

- $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , son similares o diferentes, y representan un radical alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 2.
- R representa un radical alquileo lineal o ramificado que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4, posiblemente sustituido por uno o más grupos hidroxilo, o un radical de bencileno,
- A representa  $\text{S}(=\text{O})(=\text{O})$ .

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

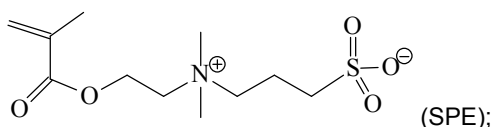
El polímero de betaína en la presente memoria se puede obtener mediante polimerización radical: de monómeros A que comprenden un grupo betaína insaturado etilénicamente, especialmente los monómeros insaturados etilénicamente que contienen al menos un grupo betaína con la fórmula anterior.

Dichos monómeros A son por ejemplo:

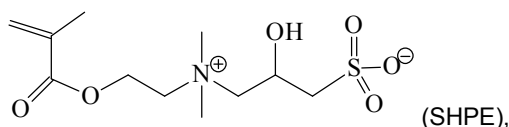
- 5
- radicales éster etilénicamente monoinsaturados (especialmente acrilato, metacrilato) o
  - radicales amida monoetilénicamente insaturados (especialmente, metacrilamido).

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

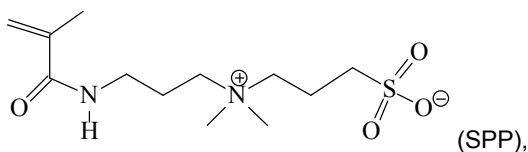
- 10
- alquilsulfonatos de dialquilamonio alquil acrilatos o metacrilatos, o metacrilamido, como:
  - sulfopropil dimetil amonio etil metacrilato, comercializado por RASCHIG con el nombre de SPE:



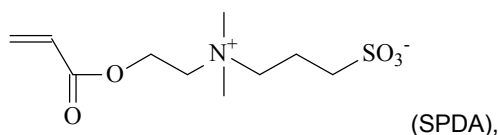
- sulfohidroxipropil dimetil amonio etil metacrilato:



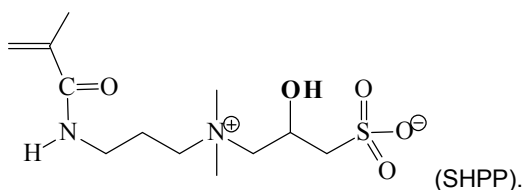
- sulfopropil dimetil amonio propil metacrilamida, comercializado por RASCHIG con el nombre SPP:



- 15
- sulfopropil dimetil amonio etil metacrilato, comercializado por RASCHIG con el nombre SPDA:

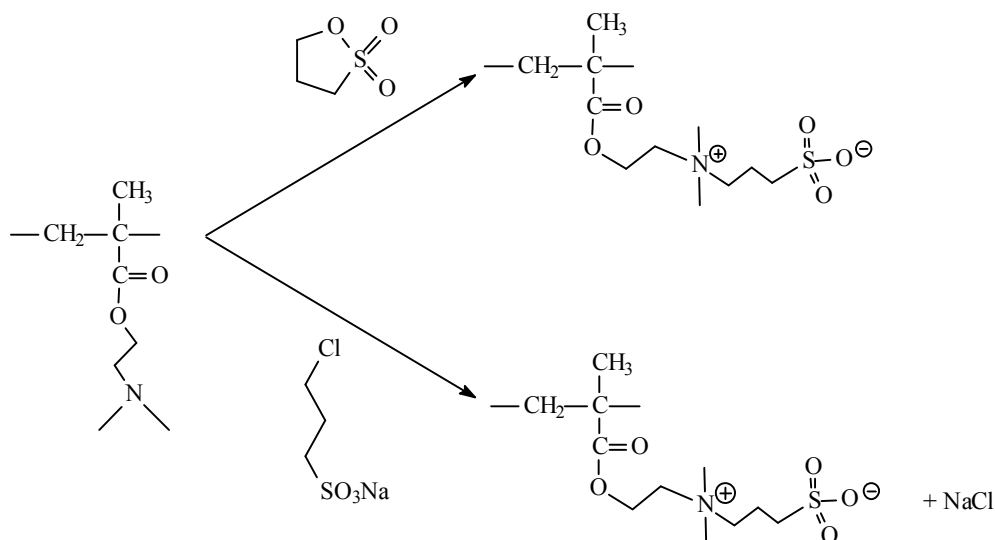


- sulfohidroxipropil dimetil amonio propil metacrilamido:



- 20 El polímero de polibetaína según la presente invención, también se puede obtener mediante un método conocido modificando químicamente un polímero (copolímero) llamado polímero precursor, que contiene las unidades A precursor, que se modifican (betanizan) por una reacción de post-polimerización con el fin de conseguir que las unidades A sean un grupo betaínico. De este modo, las unidades de sulfobetainas se pueden obtener modificando químicamente las unidades de polímero precursor, preferiblemente modificando químicamente un polímero que
- 25 contiene funciones de amina pendientes, con la ayuda de un compuesto electrófilo sulfúrico, preferiblemente una sulfona (propanosulfona, butanosulfona), o un halogenoalquilsulfonato.

A continuación se ofrecen algunos ejemplos ilustrativos:



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

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

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

El polímero de polibetaína en la presente memoria puede tener un peso molecular de 5000 g/mol a 3.000.000 g/mol, preferiblemente de 8000 a 1.000.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 500.000 g/mol.

#### 25 Proceso de preparación del polímero de polibetaína

El polímero de polibetaína según el presente documento se puede preparar mediante cualquier proceso adecuado. El proceso generalmente implica una etapa de polimerización radical en donde se introducen los monómeros y una fuente de radicales libres.

30 Según otra realización en la presente memoria, el proceso implica una etapa de polimerización mediante la introducción de:

- un monómero A que contiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo sulfobetáinico, y
- una fuente de radicales libres.

Dichos procesos de polimerización radical son conocidos en la técnica y por los expertos. Es posible variar, en particular, la fuente de radicales libres, la cantidad de radicales libres, las fases para introducir los diferentes



compuestos (monómeros, fuente de radicales libres etc.), la temperatura de la polimerización, y otros parámetros operativos o condiciones de un modo conocido y adecuado. Algunos detalles e instrucciones se proporcionan, a continuación, en la presente memoria.

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

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

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

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

Es posible utilizar los siguientes iniciadores:

- 20 - peróxidos de hidrógeno, tales como: 3-butil hidroperóxido, hidroperóxido de cumeno, -t-butil-peroxiacetato, t-butil-peroxibenzoato, t-butilperoxioctoato, t-butilperoxineodecanoato, t-butilperoxiisobutarato, peróxido de lauroilo, t-amilperoxipivalto, t-butilperoxipivalato, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, persulfato de potasio, persulfato de amonio,
- 25 - azocompuestos, tales como: 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-butanonitrilo), 4,4'-azobis(4-ácido pentanoico), 1,1'-azobis(ciclohexano-carbonitrilo), 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil -N-(1,1)-bis(hidroximetil)-2-hidroxietyl] propionamida, 2,2'-azobis(2-methyl-N-hidroxietyl)-propionamida, 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiramidina) dicloruro, 2,2'-azobis (2-amidinopropano) dicloruro, 2,2'-azobis (N,N'-dimetilenoisobutiramida), 2,2'-azobis(2-metil -N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietyl] propionamida), 2,2'-azobis(2-metil -N-[1,1-bis (hidroximetil)etyl] propionamida), 2,2'-azobis[2-metil -N-(2-hidroxietyl) propionamida], 2,2'-azobis(isobutiramida) dihidratado,
- 30 - Sistemas redox que contienen combinaciones como:
  - mezclas de hidrógeno o peróxido de alquilo, perésteres, percarbonatos y similares, y cualquiera de las sales de hierro, sales de titanio, sulfoxilato formaldehído de cinc o sulfoxilato formaldehído de sodio, y azúcares reductores,
  - 35 - persulfatos, perboratos o percloratos de metales alcalinos o amonio en asociación con un bisulfito de metal alcalino, como metabisulfito sódico, y azúcares reductores, y
  - persulfatos de metales alcalinos en asociación con un ácido arilfosfínico, como ácido fosfónico del benceno y similares, y azúcares reductores.

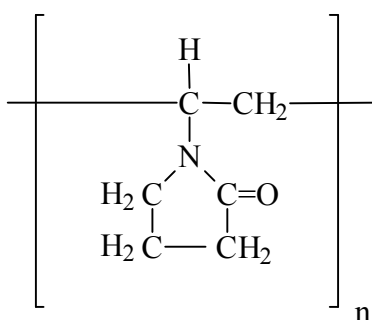
40 La temperatura de la polimerización puede estar entre 25 °C y 95 °C y puede depender de la fuente de radicales libres. Si no implica una fuente de iniciador ultravioleta, es preferible operar entre 50 °C y 95 °C, más preferiblemente entre 60 °C y 80 °C. En general, cuanto más alta sea la temperatura,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

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

#### 45 Homopolímero de vinilpirrolidona

Las composiciones de la presente invención pueden adicionalmente comprender un homopolímero de vinilpirrolidona. De forma típica, las composiciones de la presente invención pueden comprender de 0,001% a 5% en peso de la composición total de un homopolímero de vinilpirrolidona, más preferiblemente de 0,005% a 1% y con máxima preferencia de 0,01% a 0,5%.

50 Los homopolímeros de vinilpirrolidona adecuados para su uso en la presente invención son homopolímeros de N-vinilpirrolidona que tienen el siguiente monómero repetitivo:



en donde n (grado de polimerización) es un número entero de 10 a 1.000.000, preferiblemente de 20 a 100.000 y más preferiblemente de 20 a 10.000.

5 Por tanto, los homopolímeros de vinilpirrolidona ("PVP") adecuados para su uso en la presente invención tienen un peso molecular promedio de 1000 a 100.000.000, preferiblemente de 2000 a 10.000.000, más preferiblemente de 5000 a 1.000.000 y con máxima preferencia de 50.000 a 500.000.

10 Los homopolímeros de vinilpirrolidona adecuados son comercializados por ISP Corporation, Nueva York, NY y Montreal, Canadá con los nombres PVP K-15® (peso molecular medio de 10.000), PVP K-30® (peso molecular medio de 40.000), PVPK-60® (peso molecular medio de 160.000) y PVP K-90® (peso molecular medio de 360.000). Otros homopolímeros de vinilpirrolidona adecuados que son comercializados por BASF Cooperation incluyen Sokalan HP 165®, Sokalan HP 12®, Luviskol K30®, Luviskol K60®, Luviskol K80®, Luviskol K90®; homopolímeros de vinilpirrolidona conocidos para el experto en el campo de los detergentes (véase, por ejemplo, EP-A-262.897 y EP-A-256.696).

15 El polímero de polibetaína de la presente invención y el homopolímero de vinilpirrolidona de la presente memoria están presentes en dicha composición con una relación de peso de polímero de polibetaína a copolímero u homopolímero de vinilpirrolidona de 1:10 a 1:8.

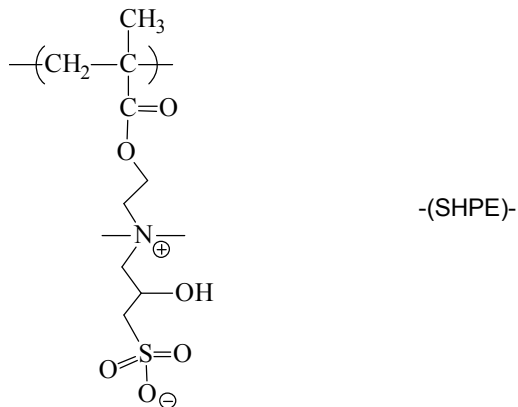
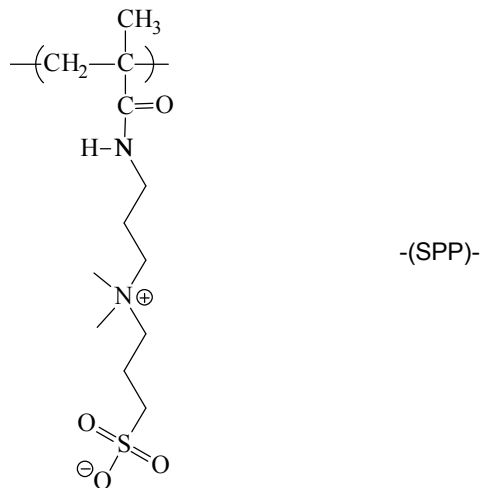
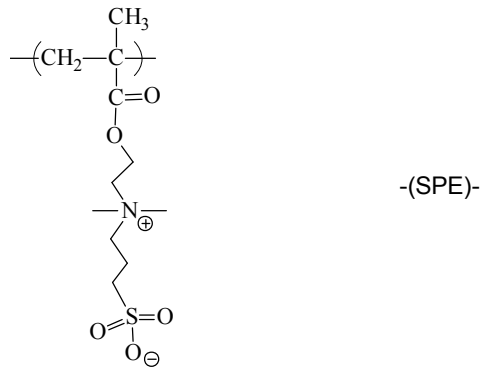
20 Se ha descubierto que la presencia de la combinación específica del polímero de polibetaína de la presente memoria y un homopolímero de vinilpirrolidona utilizada con la relación en peso reivindicada en una composición limpiadora utilizada para limpiar una superficie dura permite proporcionar un comportamiento de brillo mejorado en comparación con el uso sobre la misma superficie dura en una aplicación de limpieza de una composición que está exenta de la combinación de polímero de la presente memoria o que solamente contiene el homopolímero de vinilpirrolidona. Se ha descubierto adicionalmente que la presencia de la combinación específica del polímero de polibetaína de la presente memoria y un homopolímero de vinilpirrolidona utilizada con la relación en peso reivindicada en una composición limpiadora utilizada para limpiar una superficie dura permite proporcionar propiedades de repulsión de suciedad a la superficie dura tras una operación de limpieza inicial con las composiciones según la presente invención en comparación con el uso sobre la misma superficie dura en una aplicación de limpieza de una composición que está exenta de la combinación de polímero de la presente memoria o que solamente contiene el homopolímero de vinilpirrolidona. Se ha descubierto adicionalmente que la presencia del polímero de polibetaína en la presente memoria y un homopolímero de vinilpirrolidona utilizada con la relación en peso reivindicada en una composición limpiadora utilizada para limpiar una superficie dura permite proporcionar propiedades de ventaja mejoradas en el mantenimiento de la superficie dura tras una operación de limpieza inicial con las composiciones según la presente invención en comparación con el uso sobre la misma superficie dura en una aplicación de limpieza de una composición que está exenta de la combinación de polímero de la presente memoria o que solamente contiene el homopolímero de vinilpirrolidona. Además, se ha descubierto que la presencia de la combinación específica del polímero de polibetaína en la presente memoria y un homopolímero de vinilpirrolidona utilizada con la relación en peso reivindicada en una composición limpiadora para superficies duras utilizada para limpiar una superficie dura permite proporcionar propiedades de ventaja de secado rápido sobre superficies inclinadas o verticales en comparación con el uso sobre la misma superficie dura en una aplicación de limpieza de una composición que está exenta de la combinación de polímero de la presente memoria o que solamente contiene el homopolímero de vinilpirrolidona.

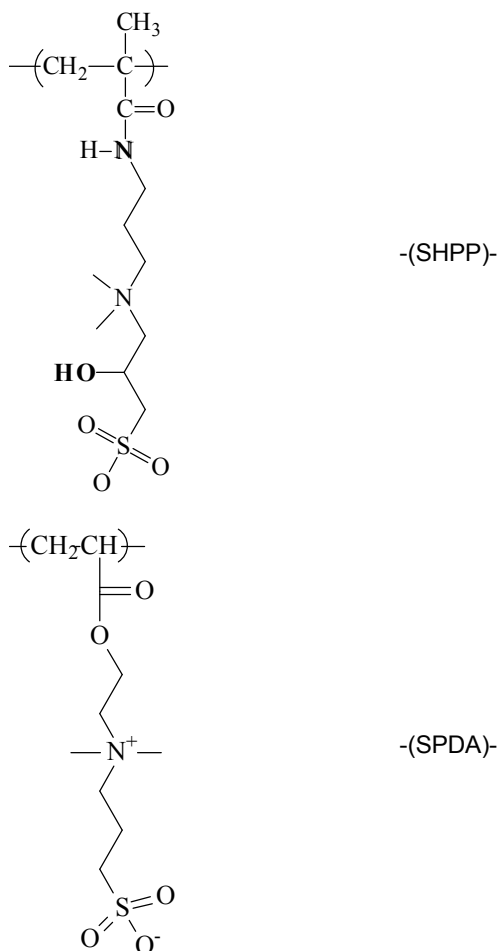
45 Se ha descubierto que en una superficie dura limpiada inicialmente con las composiciones limpiadoras para superficies duras de la presente memoria, se reduce o incluso se impide la deposición de suciedad. De hecho, se observan las denominadas propiedades que repelen la suciedad. Además, se ha descubierto sorprendentemente que en una superficie dura limpiada inicialmente con las composiciones limpiadoras para superficies duras de la presente memoria, se observa una ventaja en la limpieza de mantenimiento. De hecho, se facilitan las posteriores operaciones de limpieza de una superficie limpiada inicialmente. Además, se ha descubierto sorprendentemente que la combinación específica de la combinación de polímero de polibetaína de la presente memoria y un homopolímero de vinilpirrolidona utilizada con la relación en peso reivindicada en la composición limpiadora utilizada para limpiar una superficie dura proporciona propiedades ventajosas de secado rápido en superficies inclinadas o verticales.

Por tanto, en una realización, la presente invención abarca el uso de un homopolímero de polibetaína, en donde dicho homopolímero de polibetaína comprende una unidad A de ion híbrido, en donde dicha unidad A comprende un grupo betaína y en donde dicho grupo betaína de dicha unidad A es un grupo sulfobetaína

y un homopolímero de vinilpirrolidona, en una composición limpiadora para superficies duras,

- 5 donde dicho homopolímero de polibetaína y dicho homopolímero de vinilpirrolidona están presentes en dicha composición con una relación en peso del polímero de polibetaína al homopolímero de vinilpirrolidona de 1:10 a 1:8, y en donde dicha unidad A de dicho homopolímero de polibetaína se selecciona del grupo que consiste en:





en donde buen brillo y/o buena repulsión de suciedad y/o buena ventaja de mantenimiento de limpieza se proporcionan consiguiendo al mismo tiempo un buen comportamiento de secado rápido sobre superficies inclinadas o verticales.

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

#### Tiempo de secado y método de ensayo del brillo

El tiempo de secado y el comportamiento de brillo se evalúan con el siguiente método de ensayo:

- 15 Se aplican 3 ml de la composición limpiadora para superficies duras a evaluar en forma pura sobre baldosas de cerámica negra brillantes (de 20 cm \* 25 cm cada una), seguido de frotado con una esponja humedecida (por ejemplo, Boma®) (4 cm por 9 cm) para dispersar el producto uniformemente. Se deja actuar la composición durante 15 segundos y, a continuación, la baldosa (en posición vertical) se aclara con agua corriente durante 30 segundos (con un flujo de agua de aproximadamente 4 litros por minuto). Se deja secar la baldosa verticalmente a una temperatura constante (22 °C) y una humedad constante (30% - 40% rH). El tiempo de secado se mide desde la finalización del aclarado hasta que se observa que la baldosa está totalmente seca (notificación en seco).

- 25 El comportamiento de brillo de la composición se puede evaluar mediante puntuación visual. Para valorar el comportamiento de brillo de la composición dada, se puede aplicar una escala PSU que oscila de 0, lo que significa una impresión de brillo (es decir, un brillo excelente) de la composición dada, hasta 6, mala impresión de brillo (es decir, sin brillo) de la composición dada.

De forma adicional, se puede llevar a cabo una medición del brillo a 60° con un medidor de brillo (BYK Gardner) en seis puntos independientes de la baldosa y registrar la medición promedio y la desviación estándar.

Método de ensayo del brillo duradero

El comportamiento de brillo duradero se evalúa con el siguiente método de ensayo:

5 Se aplican 3 ml de la composición limpiadora para superficies duras a evaluar en forma pura sobre baldosas de cerámica negra brillantes (de 20 cm \* 25 cm cada una), seguido de frotado con una esponja humedecida (por ejemplo, Boma®) (4 cm por 9 cm) para dispersar el producto uniformemente. Se deja actuar la composición durante 15 segundos y, a continuación, la baldosa (en posición vertical) se aclara con agua corriente durante 30 segundos (con un flujo de agua de aproximadamente 4 litros por minuto). Se deja secar la baldosa verticalmente a una temperatura constante (22 °C) y una humedad constante (30% - 40% rH).

Una vez completamente seca, la superficie de la baldosa vertical se pulveriza con 5 ml de una disolución acuosa de jabón al 0,1% (jabón IVORY®) y se deja escurrir sobre la baldosa durante 30 s. Después de esto, se lleva a cabo una etapa de aclarado de 15 s con agua (caudal de agua aproximado 4 litros por minuto), y la baldosa se deja secar en posición vertical. El ciclo de aplicar agua jabonosa, aclarar y secar se repite nueve veces.

15 La puntuación visual y la medición del brillo se llevan a cabo como se ha indicado en el método de ensayo de brillo duradero anterior verificando las marcas de agua en cada ciclo posterior de aplicación de agua jabonosa, aclarado y secado (ciclos 1-3-5-7-9).

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

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

25 Se aplican 2 ml de la composición limpiadora para superficies duras a evaluar en forma pura sobre baldosas de cerámica negra brillantes (de 20 cm \* 25 cm cada una), seguido de frotado suave con una esponja humedecida (por ejemplo, Boma®) (4 cm por 9 cm) para dispersar el producto uniformemente. Se deja actuar el producto durante 30 segundos y, a continuación, la baldosa (en posición vertical) se aclara con agua corriente durante 30 segundos (con un caudal de agua de aproximadamente 4 litros por minuto). Se deja secar la baldosa verticalmente a una temperatura constante (22 °C) y una humedad constante (30% - 40% rH) hasta que está completamente seca.

30 Se prepara una composición de suciedad de suciedad corporal, partículas orgánicas e inorgánicas y estearato de calcio, y se pulveriza sobre la baldosa a 0,025—0,030 gramos de suciedad sobre una superficie de 2,5 cm por 7 cm. Dejar secar la suciedad durante 2 horas. Colocar la baldosa en posición vertical y aplicar agua usando un cabezal de ducha desde aproximadamente 5 cm por encima de la mancha de suciedad con un caudal de agua de 9 l/minuto. El tiempo se mide hasta eliminación completa de la mancha. Tras 5 minutos (si la mancha no se ha eliminado al 100%), se solicita una valoración visual del % de mancha eliminada.

Ingredientes opcionales de la composición

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

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

Tensioactivos

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

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

Los tensioactivos no iónicos son muy preferidos para usar en las composiciones de la presente invención. Ejemplos no limitativos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen alcoholes alcoxilados, polisacáridos de alquilo, óxidos de amina, copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, tensioactivos fluorados y tensioactivos

basados en silicio. Preferiblemente, la composición acuosa comprende de 0,01% a 20%, más preferiblemente de 0,5% a 10%, y con máxima preferencia de 1% a 5% en peso de la composición total de un tensioactivo no iónicos o una mezcla del mismo.

5 Una clase preferida de tensioactivos no iónicos adecuados para la presente invención son los alquiletoxilatos. Los alquiletoxilatos de la presente invención son lineales o ramificados y contienen de 8 átomos de carbono a 16 átomos de carbono en la cola hidrófoba, y de 3 unidades óxido de etileno a 25 unidades óxido de etileno en el grupo de cabeza hidrófilo. Ejemplos de alquiletoxilatos incluyen Neodol 91-6®, Neodol 91-8® comercializado por Shell Corporation (P.O. Box 2463, 1 Shell Plaza, Houston, Texas, EE. UU.), y Alfonic 810-60® comercializado por Condea Corporation, (900 Threadneedle P.O. Box 19029, Houston, TX, EE. UU.). Los alquiletoxilatos más preferidos comprenden de 9 a 12 átomos de carbono en la cola hidrófoba, y de 4 a 9 unidades de óxido en el grupo de cabeza hidrófilo. Un alquiletoxilato muy preferido es C<sub>9-11</sub> EO<sub>5</sub>, comercializado por Shell Chemical Company con el nombre comercial Neodol 91-5®. Los etoxilados no iónicos también se pueden derivar de alcoholes ramificados. Por ejemplo, se pueden hacer alcoholes de fuentes de olefinas ramificadas como propileno o butileno. En una realización preferida, el alcohol ramificado es un alcohol 2-propilo-1-heptilo o un alcohol 2-butilo-1-octilo. Un alcohol etoxilado ramificado deseable es 2-propilo-1-heptilo EO7/AO7, fabricado y comercializado por BASF Corporation con el nombre comercial Lutensol XP 79 /XL 79®.

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

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

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

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

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

incluyen aquellos derivados de fuentes naturales tales como azúcares e incluyen tensioactivos de tipo N-alquil C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> glucosamida.

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

10 Los alquilsulfonatos adecuados para usar en la presente invención incluyen sales o ácidos solubles en agua de fórmula RSO<sub>3</sub>M en donde R es un grupo alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> y más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> y M es H o un catión, p. ej., un catión de metal alcalino (p. ej., sodio, potasio, litio) o amonio o amonio sustituido (p. ej., cationes metilamonio, dimetilamonio y trimetilamonio y cationes de amonio cuaternario, como tetrametil-amonio, cationes de dimetil piperidinio y cationes de amonio cuaternario derivados de alquilaminas como etilamina, dietilamina, trietilamina, mezclas de los mismos y similares).

15 Los alquilarilsulfonatos adecuados para usar en la presente invención incluyen sales o ácidos solubles en agua de fórmula RSO<sub>3</sub>M en donde R es un arilo, preferiblemente un bencilo, sustituido por un grupo alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> y más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, y M es H o un catión, p. ej., un catión de metal alcalino (p. ej., sodio, potasio, litio, calcio, magnesio y similares) o cationes de amonio o amonio sustituido (p. ej., cationes metilamonio, dimetilamonio y trimetilamonio y cationes de amonio cuaternario, como tetrametil-amonio y dimetil piperidinio, y cationes de amonio cuaternario derivados de alquilaminas como etilamina, dietilamina, trietilamina y mezclas de los mismos y similares).

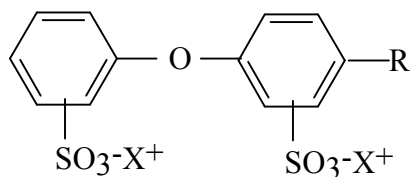
20 Un ejemplo de un alquil C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> sulfonato es Hostapur® SAS comercializado por Hoechst. Un ejemplo de un alquilarilsulfonato comercial es el lauril arilsulfonato de Su.Ma. Los alquilarilsulfonatos especialmente preferidos son los alquil benceno sulfonatos comercializados con el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

25 Los tensioactivos de tipo alquilsulfato adecuados para usar en la presente invención son según la fórmula R<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>M en donde R<sub>1</sub> representa un grupo hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados que contienen de 6 a 20 átomos de carbono y radicales alquilfenilo que contienen de 6 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. M es H o un catión, p. ej., un catión de metal alcalino (p. ej., sodio, potasio, litio, calcio, magnesio y similares) o de amonio o amonio sustituido (p. ej., cationes de metilamonio, dimetil amonio y trimetilamonio y cationes de amonio cuaternario, tal como el tetrametil-amonio, y cationes de dimetil piperidinio y cationes de amonio cuaternario derivados de alquilaminas tales como etilamina, dietilamina, trietilamina, y mezclas de los mismos, y similares).

35 Los alquilsulfatos ramificados especialmente preferidos de uso en la presente invención son los que contienen de 10 a 14 átomos de carbono en total como Isalchem 123 AS®. Isalchem 123 AS® comercializado por Enichem es un tensioactivo C<sub>12-13</sub> ramificado en un 94%. Este material se puede describir como CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH(CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>Na)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub> en donde n+m=8-9. También los alquilsulfatos preferidos son los alquilsulfatos en donde la cadena alquílica comprende un total de 12 átomos de carbono, es decir, 2-butil octilsulfato de sodio. Este alquilsulfato es comercializado por Condea con el nombre registrado Isofol® 12S. Los alquilsulfonatos lineales especialmente adecuados incluyen parafina sulfonato C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> como Hostapur® SAS, comercializado por Hoechst.

40 Los tensioactivos de tipo alquilsulfato alcoxilado adecuados para usar en la presente invención son según la fórmula RO(A)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>M en donde R es un grupo alquilo o hidroxialquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido que tiene un componente alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente un alquilo o hidroxialquilo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, más preferiblemente alquilo o hidroxialquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, A es una unidad etoxi o propoxi, m es mayor de cero, de forma típica entre 0,5 y 6, más preferiblemente entre 0,5 y 3, y M es H o un catión, el cual puede ser, por ejemplo, un catión metálico (p. ej., sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, etc.) o un catión amonio o amonio sustituido. En la presente memoria se contemplan alquilsulfatos etoxilados así como los alquilsulfatos propoxilados. Los ejemplos específicos de cationes de amonio sustituido incluyen los cationes metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio y los cationes de amonio cuaternario, tales como tetrametil-amonio, dimetil piperidinio y cationes derivados de alcanolaminas, tales como etilamina, dietilamina, trietilamina, sus mezclas y similares. Los tensioactivos ilustrativos son sulfato polietoxilado (1,0) de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(1,0)SM), sulfato polietoxilado (2,25) de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(2,25)SM), sulfato polietoxilado (3,0) de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(3,0)SM) y sulfato polietoxilado (4,0) de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(4,0)SM), en donde M se selecciona convenientemente de sodio y potasio.

Los tensioactivos de tipo disulfonato de óxido de difenilo lineales o ramificados de tipo alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> alcoxilado para su uso en la presente invención son según la fórmula siguiente:



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

Otros tensioactivos aniónicos útiles en la presente invención incluyen sales (incluidas, por ejemplo, sales de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido tales como sales de mono-, di- y trietanolamina) de jabón, olefinsulfonatos C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, ácidos policarboxílicos sulfonados preparados mediante sulfonación del producto pirolizado de citratos de metales alcalinotérreos, p. ej., como se describe en GB-1.082.179, alquilpoliglicoletersulfatos C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> (que contienen hasta 10 moles de óxido de etileno); alquiléstersulfonatos como, por ejemplo, metiléster C<sub>14-16</sub> sulfonatos; acilglicerolsulfonatos, oleilglicerolsulfatos grasos, alquilfenol etersulfatos de óxido de etileno, fosfatos de alquilo, isetionatos como, por ejemplo, los isetionatos de acilo, tauratos de N-acilo, succinatos de alquilo y sulfosuccinatos, monoésteres de sulfosuccinato (especialmente monoésteres C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> saturados e insaturados), diésteres de sulfosuccinato (especialmente diésteres C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> saturados e insaturados), sarcosinatos de acilo, sulfatos de alquilpolisacáridos tales como los sulfatos de alquilpoliglucósido (los compuestos no sulfatados no iónicos se describen más adelante), alquilpolietoxicarboxilatos tales como los de fórmula RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>COO-M<sup>+</sup>, en donde R es un alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, k es un número entero de 0 a 10, y M es un catión formador de sales solubles. También son adecuados ácidos resínicos y ácidos resínicos hidrogenados tales como colofonia, colofonia hidrogenada, y ácidos resínicos y ácidos resínicos hidrogenados presentes en o derivados de taloil. Otros ejemplos se encuentran en "Surface Active Agents and Detergents" (vol. I y II por Schwartz, Perry y Berch). Una diversidad de tensioactivos de este tipo se describe generalmente también en US-3.929.678, concedida el 30 de diciembre de 1975 a Laughlin y col. en la columna 23, línea 58 hasta la columna 29, línea 23.

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

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

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

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

#### Agentes quelantes

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



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

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

Un agente quelante biodegradable preferido para su uso en la presente invención es el ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico, o las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, de amonio o de amonio sustituido o mezclas suyas. Los ácidos etilen-diamino-N,N'-disuccínicos, especialmente los isómeros (S,S) se han descrito ampliamente en US-4.704.233, concedida el 3 de noviembre de 1987 a Hartman y Perkins. Los ácidos etilendiamino-N,N'-disuccínicos son comercializados, por ejemplo, con el nombre comercial ssEDDS® por Palmer Research Laboratories.

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

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

#### Ácido graso

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

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

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

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

Los ácidos grasos son deseados en la presente memoria ya que reducen la formación de jabonaduras en la composición según la presente invención.

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

#### Alcohol graso ramificado

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

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

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

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

### Disolvente

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

10 El disolvente adecuado se selecciona del grupo que consiste en: éteres y diéteres que tienen de 4 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono y, más preferiblemente, de 8 a 10 átomos de carbono; glicoles o glicoles alcoxilados; alcoholes aromáticos alcoxilados; alcoholes aromáticos; alcoholes alifáticos alcoxilados; alcoholes alifáticos; hidrocarburos y halohidrocarburos alquil y cicloalquil  $C_8-C_{14}$ ; éteres de glicol  $C_6-C_{16}$ ; terpenos; y sus mezclas.

15 Los glicoles adecuados para ser utilizados en la presente invención son según la fórmula  $HO-CR_1R_2-OH$  en donde  $R_1$  y  $R_2$  son, independientemente entre sí, H o una cadena hidrocarbonada alifática  $C_2-C_{10}$  y/o cíclica saturada o insaturada. Los glicoles adecuados para su uso en la presente invención son el dodecanoglicol y/o el propanodiol.

20 Los glicoles alcoxilados adecuados para ser utilizados en la presente invención son según la fórmula  $R-(A)_n-R_1-OH$  en donde R es H, OH, un alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 15 y más preferiblemente de 2 a 10, en donde  $R_1$  es H o un alquilo lineal saturado o insaturado de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 15 y más preferiblemente de 2 a 10, y A es un grupo alcoxi preferiblemente etoxi, metoxi y/o propoxi y n es de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2. Los glicoles alcoxilados adecuados para ser utilizados en la presente invención son metoxi octadecanol y/o etoxietoxietanol.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### Perfumes

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

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

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

- 15 Aditivos reforzantes de la detergencia

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

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

#### Inactivador de radicales

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

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

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

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

#### Otros adyuvantes

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

#### Envasado de las composiciones

- 45 Las composiciones en la presente invención pueden embalsarse en diversos tipos de envases adecuados para detergentes conocidos por los expertos en la técnica. Las composiciones líquidas son preferiblemente envasadas en botellas de plástico convencionales para detergente.

### **Ejemplos**

#### *Ejemplo 1 – Preparación del polímero de polibetaína*

Ejemplo 1.1 – Un polímero de polibetaína con el 100% en moles de SPE

- 5 32,2 g de agua se añaden a un matraz de tres cuellos de vidrio de 500 ml, equipado con un mecanismo agitador, un refrigerante y un regulador de la temperatura con un baño de aceite. Con una descarga de nitrógeno, la temperatura del entorno reactivo se lleva a 75 °C. A 75 °C, se añade 0,11 g de 2,2'-azobis (2-metilpropionamidina) dicloruro disuelto en 0,6 g de agua. Una solución que contiene 100 g de SPE (como se ha descrito anteriormente en la presente memoria) y 195 g de agua, y otra solución que contiene 1 g de 2,2'-azobis (2-metilpropionamidina) diclorhidrato y 20 g de agua se añaden simultáneamente, a continuación, más de 4 y 5 horas respectivamente. Después de estas adiciones, las sacudidas y la temperatura se mantienen más de 4 horas. A continuación, el entorno reactivo se enfría a temperatura ambiente.

*Ejemplo 2 – Composiciones limpiadoras para superficies duras*

- 10 Los ejemplos siguientes sirven como ejemplo de composiciones limpiadoras para superficies duras según la presente invención, preferiblemente utilizadas en un proceso para limpiar una superficie dura según la presente invención aunque no está previsto que limiten el alcance de la presente invención. Las composiciones limpiadoras para superficies duras que aparecen a continuación se crean combinando los ingredientes que aparecen en la lista en el orden dado utilizando las proporciones que aparecen en la lista para formar mezclas homogéneas (el porcentaje de la solución es en peso de material activo).
- 15

<u>Composición</u>	A	B	C	D	E	F	G
<u>Tensioactivos no iónicos alcoxilados</u>							
C9-11 EO5	4,5	-	9,0	4,0	3,0	-	-
C12-14 EO5	1,5	-	-	6,0	0,5	0,7	-
C10 AO7	-	3,5	-	-	-	-	3,0
C9-11 EO8	-	-	-	2,0	-	-	-
<u>Tensioactivos aniónicos</u>							
NaLAS	0,5	0,2	0,4	1,5	0,2	-	0,5
Safol 23® sulfatado	-	-	-	-	-	0,4	-
NaCS	1,5	0,7	1,7	3,0	1,4	0,8	0,8
<u>Tensioactivos auxiliares de neutralización</u>							
C12-14 AO	0,2	-	-	-	0,1	0,5	-
<u>Polímeros</u>							
Polímero poli SPE	0,02	0,01	0,02	0,05	0,005	0,015	0,01
PVP	0,08	0,09	0,13	0,10	0,045	0,060	0,09
Kelzan T®	-	-	-	-	-	-	-
<u>Quelantes</u>							
DTPMP	0,1	0,1	0,2	-	0,15	-	0,1
<u>Tampón</u>							
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2	0,4	1,0	1,0	0,6	-	0,5

## ES 2 472 391 T3

<u>Composición</u>	A	B	C	D	E	F	G
Ácido cítrico	1,0	-	0,8	0,7	0,5	1,0	-
Álcali cáustico	0,8	-	0,3	0,4	0,3	0,7	-
<u>Reguladores de la espuma</u>							
Ácido graso	0,8	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2
Isofol 12®	-	-	-	0,5	-	-	-
<u>Composición (continuación)</u>							
<u>Disolventes</u>							
EtOH	-	-	-	-	-	-	1,0
n-BP	-	-	-	-	-	5,5	3,0
MEA	-	-	-	-	-	0,7	
Componentes minoritarios y agua	-----	-----		hasta 100		-----	-----
pH	9,5	9,5	9,5	9,5	10,0	11,0	9,5
<u>Composición</u>							
<u>Tensioactivos no iónicos alcoxilados</u>							
C9-11 EO8	0,45	0,45	0,5	2,0	2,2	2,2	2,2
<u>Tensioactivos aniónicos</u>							
NaLAS	-		-	0,5	-	-	-
Safol 23® sulfatado	1,8	-	2,0	-	-	-	-
NaCS	-	1,8	-	0,5	-	-	-
		-					
<u>Polímeros</u>							
Polímero poli SPE	0,005	0,01	0,1	0,025	0,01	0,05	0,025
Kelzan T®	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2
PVP	0,045	0,09	0,1	0,075	0,09	0,05	0,075

## ES 2 472 391 T3

### Quelantes

DTPMP	-	-	0,5	-	0,2	0,1	-
-------	---	---	-----	---	-----	-----	---

### Composición (continuación)

	H	I	J	K	L	M	N
--	---	---	---	---	---	---	---

### Tampón

Ácido cítrico	2,7	2,7	3,0	2,7	-	-	-
Fosfórico	-	-	-	-	9,0	6,0	-
NaOH	0,02	0,5	-	-	0,1	0,05	0,2
KOH	0,8	-	0,8	0,8	-	-	-
Ácido fórmico	-	-	-	-	-	-	6,0

### Reguladores de la espuma

Acido graso	-	0,1	-	0,1	-	-	-
Isofol 12®	-	0,1	0,1	-	-	-	-

### Disolventes

EtOH	-	-	0,5	-	-	-	-
n-BP	-	1,0	0,5	-	-	-	-
n-BPP	1,80	0,90	10	2,0	-	-	-
Componentes minoritarios y agua	-----	-----		hasta 100		-----	-----
pH	3,6	3,6	3,5	4,0	0,8	0,8	2,2

El polímero poli SPE es un polímero de polibetaína con un 100% en moles de SPE, que se ha obtenido en el Ejemplo 1.1.

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

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

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

C10 AO7 es un tensioactivo no iónico alcoxlado comercializado por BASF con el nombre comercial Lutensol XL 70®.

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

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

Safol 23® sulfatado es un tensioactivo C<sub>12-13</sub> sulfatado ramificado basado en Safol 23, un alcohol comercializado por Sasol, que se ha sulfatado.

C12-14 AO es un tensioactivo de óxido de amina C12-14 comercializado por McIntyre

DTPMP es un ácido dietilenetriaminapentametilfosfónico comercializado por Solutia.

15 Isofol 12® es 2-butyl octanol comercializado por Condea.

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

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

El etanol está comercializado por Condea.

MEA es mono-etanolamina comercializada por Condea.

Kelzan T® es goma xantano comercializada por Kelco.

- 5 PVP es un homopolímero de vinilpirrolidona, comercializado por ISP Corporation.

El ácido graso es un ácido graso de coco.

El ácido cítrico está comercializado por Jungbunzlauer.

KOH está comercializado por Tessenderloo Chemie SA.

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

- 15 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Salvo que se indique lo contrario, está previsto que cada una de dichas magnitudes signifique el valor mencionado y un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

Datos experimentales

- 20 La composición i se ha utilizado como la base para generar los datos experimentales. La composición limpiadora para superficies duras que aparece a continuación se crea combinando los ingredientes que aparecen en la lista en el orden dado utilizando las proporciones que aparecen en la lista para formar mezclas homogéneas (el porcentaje de la solución es en peso de material activo).

	i
<u>Tensioactivos no iónicos alcoxilados</u>	
C 9-11 EO8	0,45
 <u>Tensioactivos aniónicos</u>	
Safol 23® sulfatado	1,8
 <u>Polímeros</u>	
Polímero poli SPE	varios
PVP	varios
 <u>Tampón</u>	
KOH	0,8
Ácido cítrico	2,70
NaOH	0,02

Disolventes

n-BPP	1,8
Componentes minoritarios y agua	-----
pH	3,6

Listado de ingredientes, véase la sección de Ejemplos

5 Se han ensayado diferentes niveles de polímeros poli SPE (polímero de polibetaina) y de PVP (homopolímero de vinilpirrolidona) (como se detalla en la Tabla siguiente) en la composición limpiadora para superficies duras para determinar el tiempo de secado y la repulsión de la suciedad. Se han utilizado métodos de ensayo como los detallados en la presente memoria.

Composición i más	Tiempo de secado (segundos)	Ensayo de repulsión de la suciedad (s)
0% Poli SPE 0,05% PVP	70	256
0,005% Poli SPE 0,045% PVP (relación de polibetaina : homopolímero de vinilpirrolidona de 1:9)	70	118
0,05% Poli SPE 0% PVP	910	97

10 La combinación del polímero Poli SPE con PVP muestra buena comportamiento repulsor de la suciedad mostrando al mismo tiempo un buen comportamiento de secado rápido.

Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Salvo que se indique lo contrario, está previsto que cada una de dichas magnitudes signifique el valor mencionado y un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como "40 mm" significa "aproximadamente 40 mm".

15



**REIVINDICACIONES**

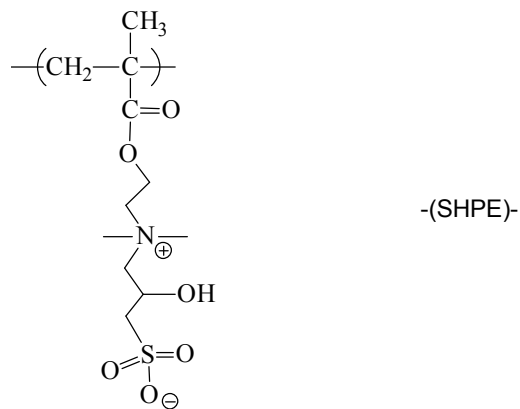
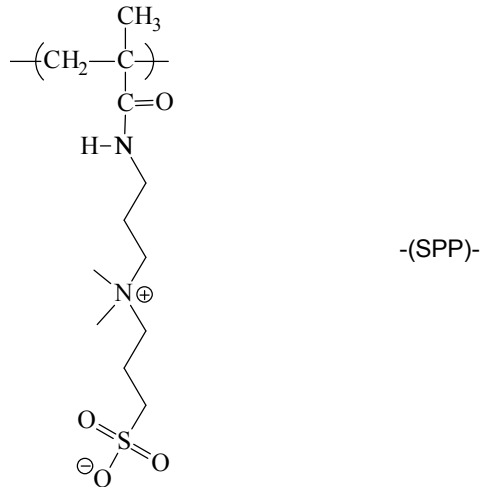
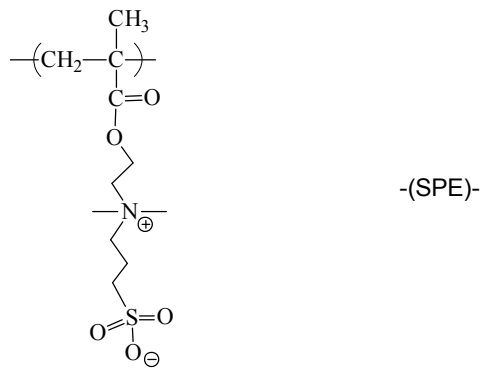
1. Una composición limpiadora para superficies duras que comprende un homopolímero de polibetaína, en donde dicho homopolímero de polibetaína comprende una unidad A de ion híbrido, en donde dicha unidad A comprende un grupo betaína y en donde dicho grupo betaína de dicha unidad A es un grupo sulfobetaína

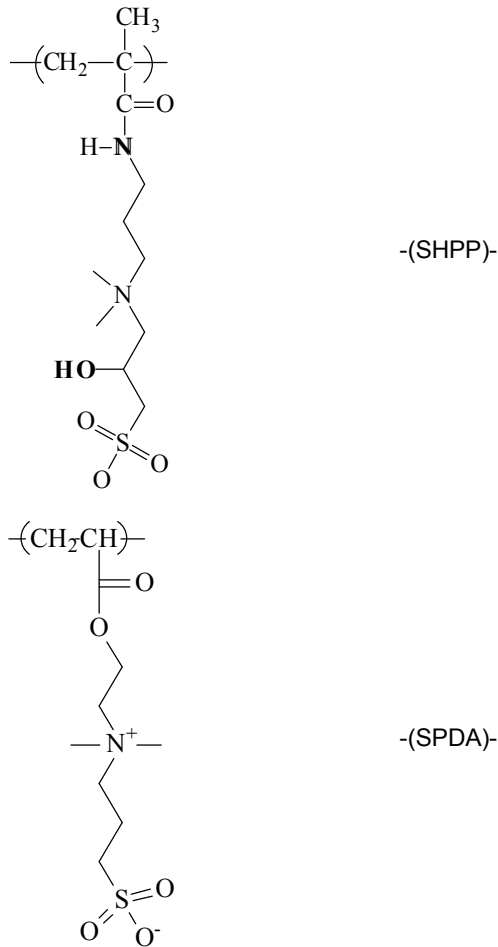
5 y un homopolímero de vinilpirrolidona;

en donde dicho homopolímero de polibetaína y dicho homopolímero de vinilpirrolidona están presentes en dicha composición con una relación en peso del homopolímero de polibetaína al homopolímero de vinilpirrolidona de 1:10 a 1:8, y

en donde dicha unidad A de dicho homopolímero de polibetaína se selecciona del grupo que consiste en:

10



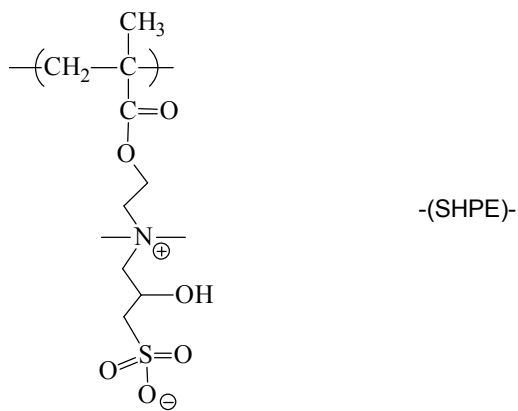
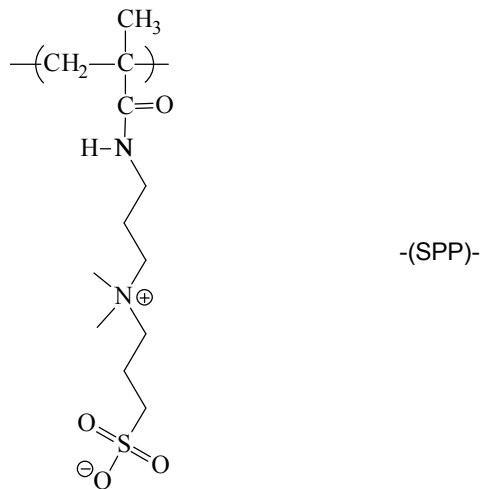
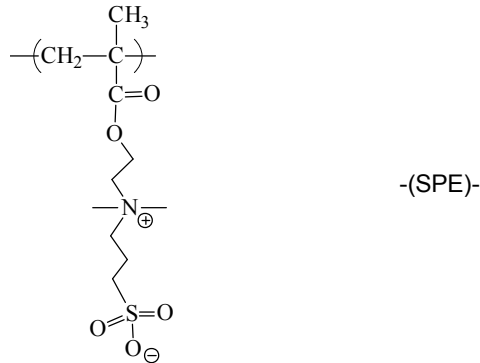


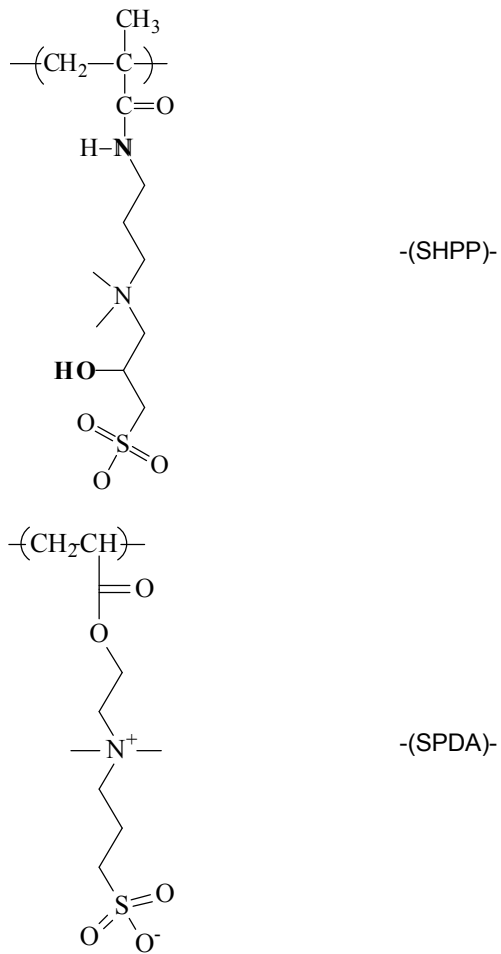
2. Una composición limpiadora para superficies duras según la reivindicación 1, en donde en dicho homopolímero de polibetaína dicho grupo betaína de dicha unidad A es un grupo colgante de dicho homopolímero de polibetaína.
- 5 3. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho homopolímero de polibetaína se obtiene mediante una etapa de copolimerización introduciendo:
  - un monómero A que contiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo sulfobetáinico, y
  - una fuente de radicales libres.
- 10 4. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho homopolímero de polibetaína está presente a un nivel de 0,001% a 5% del peso total de dicha composición.
5. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición es una composición limpiadora para superficies duras líquida.
- 15 6. Una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición es una composición limpiadora para superficies duras líquida, de ácida a neutra, preferiblemente ácida.
7. Una toallita limpiadora de la superficies duras prehumedecida que comprende un sustrato, preferiblemente un sustrato de material no tejido, impregnado con una composición limpiadora para superficies duras según la reivindicación 5.
- 20 8. Un proceso para limpiar una superficie dura con una composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o una toallita limpiadora para superficies duras prehumedecida según la reivindicación 7.

9. El uso de un homopolímero de polibetaína, en donde dicho homopolímero de polibetaína comprende una unidad A de ion híbrido, en donde dicha unidad A comprende un grupo betaína y en donde dicho grupo betaína de dicha unidad A es un grupo sulfobetaina

5 y un homopolímero de vinilpirrolidona, en una composición limpiadora para superficies duras, en donde dicho homopolímero de polibetaína y dicho homopolímero de vinilpirrolidona están presentes en dicha composición con una relación en peso del polímero de polibetaína al homopolímero de vinilpirrolidona de 1:10 a 1:8,

y en donde dicha unidad A de dicho homopolímero de polibetaína se selecciona del grupo que consiste en:





en donde buen brillo y/o buena repulsión de suciedad y/o buena ventaja de mantenimiento de limpieza se proporcionan consiguiendo al mismo tiempo un buen comportamiento de secado rápido sobre superficies inclinadas o verticales.