

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 984**

51 Int. Cl.:

**C11D 11/00** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2003 PCT/FR2003/003841**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2004 WO04083354**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2003 E 03799667 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 1594945**

54 Título: **Composición de limpieza o de aclarado para superficie duras**

30 Prioridad:

**20.02.2003 FR 0302079**

**01.08.2003 FR 0309527**

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

**26.07.2017**

73 Titular/es:

**RHODIA CHIMIE (100.0%)**

**26, QUAI ALPHONSE LE GALLO**

**92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX, FR**

72 Inventor/es:

**GEFFROY, CÉDRIC, RÉS. DE LA PORTE DE PARIS;**

**HARRISON, IAN y**

**LABEAU, MARIE-PIERRE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 626 984 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 de limpieza o de aclarado para superficie duras

- 5 La presente invención tiene por objeto una composición de limpieza o de aclarado destinada al tratamiento de superficies duras industriales, domésticas o de colectividad, en particular de tipo cerámica, baldosas, cristales, metal, melamina, formica o plástico, que tiene como objetivo conferir a éstas en particular unas propiedades remanentes de antideposición y/o antiadhesión de suciedad; puede además aportar a éstas unas propiedades antiestáticas, de brillo, unas propiedades antideslizantes.
- 10 La invención tiene más particularmente por objeto una composición de limpieza o de aclarado destinada al tratamiento de una superficie dura, composición que sea apta para conferir a ésta unas propiedades remanentes de antideposición y/o antiadhesión de suciedad, con el fin de evitar la presencia ulterior de trazas debidas en particular:
- 15 - al secado de las gotas de agua depositadas sobre dicha superficie (por ejemplo deposición de sales minerales).  
 - a la fijación de partículas minerales u orgánicas presentes en el aire ambiente (caso de la limpieza de rascacielos) o depositadas por contacto (caso de la limpieza de suelos, de aseos, etc.)
- 20 - a la deposición por salpicadura de compuestos orgánicos grasos (grasas de cocina)  
 - a la deposición de jabones y de sus sales metálicas  
 - a la deposición de compuestos de origen vegetal de tipo hidrocoloides o polisacáridos.
- 25 Las formulaciones detergentes comerciales permiten limpiar eficazmente las superficies duras industriales, domésticas o de colectividad. Están generalmente constituidas de una solución acuosa de tensioactivos, en particular de tensioactivos no iónicos y aniónicos, o no iónicos y catiónicos, de disolventes, de alcoholes para facilitar el secado, y eventualmente de agentes secuestrantes y de bases o ácidos para ajustar el pH. Un inconveniente frecuente de estas formulaciones detergentes consiste en que el contacto ulterior de la superficie dura con agua conduce durante el secado a la formación de marcas. Además, el tratamiento por estas formulaciones no es, para la mayoría de ellas, sólo puramente curativo y no preventivo. Así, los limpiadores industriales o domésticos son eficaces para limpiar la superficie dura sucia pero no permiten prevenir o limitar su ensuciamiento futuro, o incluso favorecer su limpieza ulterior.
- 30 Se ha propuesto una solución a este problema en los documentos EP-A-1196527, EP-A-1196528 y EP-A-1196523, por deposición sobre la superficie, por medio de una formulación de limpieza o de aclarado, de un copolímero orgánico anfótero hidrosoluble derivado de un monómero catiónico y de un monómero aniónico o potencialmente aniónico, en cantidad suficiente para hacer la superficie hidrófila (o mejorar su hidrofilia, a fin de obtener un ángulo de contacto lo más bajo posible entre la superficie dura a tratar y una gota de agua), pero también para asegurar la retención de agua cerca de la superficie dura así tratada.
- 35 Se ha propuesto aportar a unos artículos de fibras textiles (algodón y poliéster en particular) unas propiedades antiestáticas, antisuciedad y/o fúngicas permanentes, por relleno de dichos artículos a 130-200°C, con la ayuda de un baño ("pad.bath solution") que comprende un polímero o copolímero betaína, un condensado aminoplasto termoendurecible y un catalizador, secado y tratamiento térmico a 130-200°C (documento US-A-3,671,305).
- 40 Se ha propuesto también introducir en las composiciones detergentes para el lavado de artículos textiles ("laundry"), unos polímeros zwitteriónicos, polibetaínas en particular, cuyos grupos aniónicos están unidos a los grupos catiónicos por unas cadenas poliéteres, como aditivo que permite quitar las suciedades particulares arcillosas y como aditivo anti-redeposición (documento EP-B-112 592).
- 45 El documento FR2813312 se refiere a una composición para el cuidado de la ropa que comprende al menos un nanolátex de un polímero no soluble en las condiciones de uso en medio acuoso o húmedo de dicha composición. Los copolímeros descritos en este documento son obtenidos por polimerización radicalar en emulsión y comprenden al menos el 70% en peso de unidades monómeros hidrófobos.
- 50 La solicitante ha encontrado ahora que la deposición sobre una superficie dura, por medio de una formulación de limpieza o de aclarado, de zwitteriones polibetaínas que presentan una o más cargas positivas permanentes y una o más cargas negativas permanentes sobre una misma unidad monomérica, siendo el número de cargas positivas igual al número de cargas negativas en esta misma unidad monomérica, permitía conferir a la superficie así tratada unas propiedades remanentes antideposición y/o antiadhesión de las suciedades particularmente buenas; además, la presencia de zwitteriones polibetaínas permite mejorar la capacidad limpiadora de dicha formulación.
- 55 Por "propiedades remanentes antideposición y/o antiadhesión" se entiende que la superficie tratada conserva estas propiedades a lo largo del tiempo, incluso después de los contactos ulteriores con una suciedad (por ejemplo agua

de lluvia, agua de red de distribución, agua de aclarado adicionada o no de productos de aclarado, salpicaduras grasas, jabones, etc.). Esta propiedad de remanencia se puede observar más allá de una decena de ciclos de aclarado, incluso en algunos casos particulares en los que los aclarados son numerosos (caso de los aseos, por ejemplo), más allá de 100 ciclos de aclarado.

5 La expresión anterior de “conferir a la superficie así tratada unas propiedades antideposición” significa más particularmente que la superficie tratada, puesta en contacto con una suciedad en un medio mayoritariamente acuoso, no tendrá tendencia a “captar” dicha suciedad, lo que disminuye así significativamente la deposición de la suciedad sobre la superficie.

10 La expresión anterior de “conferir a la superficie así tratada unas propiedades antiadhesión” significa más particularmente que la superficie tratada es susceptible de interactuar sólo muy débilmente con la suciedad que se ha depositado, lo que permite retirar fácilmente las suciedades de la superficie sucia tratada; en efecto, durante el secado de la suciedad puesta en contacto con la superficie tratada, las uniones desarrolladas entre la suciedad y la superficie son muy débiles; así, romper estas uniones requiere menos energía (por lo tanto menos esfuerzos) durante la operación de limpieza.

15 Cuando se dice que la presencia de zwitteriones polibetaínas permite “mejorar la capacidad limpiadora” de una formulación, esto significa que para una misma cantidad de formulación de limpieza (en particular una formulación para el lavado a mano de vajilla), la formulación que contiene los zwitteriones polibetaínas permite limpiar un mayor número de objetos sucios que una formulación que no los tiene.

20 Además, la deposición de zwitteriones polibetaínas sobre una superficie dura permite aportar a esta superficie unas propiedades antiestáticas; esta propiedad es particularmente interesante en el caso de superficies sintéticas.

25 La presencia de zwitteriones polibetaínas en las formulaciones de tratamiento de una superficie dura permite hacer volver hidrófila la superficie o mejorar su hidrofilia.

30 La propiedad de hidrofiliación de la superficie permite además reducir la formación de vaho sobre la superficie; este beneficio se puede explotar en las fórmulas de limpieza para los cristales y los espejos, en particular en baños. Además, la velocidad de secado de la superficie, inmediatamente después de su tratamiento por la aplicación del polímero, pero también después de los contactos ulteriores y repetidos con un medio acuoso, mejora de manera muy significativa.

35 Un primer objeto de la invención consiste en una composición para la limpieza o el aclarado en medio acuoso o hidroalcohólico de las superficies duras, que comprende al menos un agente tensioactivo y al menos una polibetaína (B), estando la relación ponderal polibetaína (B) / agente(s) tensioactivo(s) comprendida entre 1/1 y 1/1000, y siendo dicha polibetaína (B) tal como se define en la reivindicación 1.

40 La expresión “superficies duras” se debe de tomar en el sentido amplio; se trata de superficies no textiles, que pueden ser tanto domésticas, de colectividad, como industriales.

Pueden ser de un material cualquiera, en particular de tipo:

45 - cerámica (superficies tales como lavabos, bañeras, baldosas murales o de suelo, tazas de inodoro, etc.)

- vidrio (superficies tales como cristales interiores y exteriores de edificios o de vehículos, espejos,

50 - metal (superficies tales como paredes internas o externas de reactores, láminas, paneles, tuberías, etc.)

- resinas sintéticas (por ejemplo carrocerías o superficies interiores de vehículos motorizados (coches, camiones, autobuses, trenes, aviones, etc.) superficies de melamina o formica para el interior de oficinas, cocinas, etc.)

55 - materias plásticas (por ejemplo policloruro de vinilo, poliamida, para el interior de los vehículos, coches en particular).

Las “superficies duras” según la invención, son unas superficies poco porosas y no fibrilares; se distinguen así de las superficies textiles (tejidos, moquetas, vestimenta, etc. de materiales naturales, artificiales o sintéticos).

60 La composición según la invención, susceptible de aportar a las superficies duras a tratar unas propiedades antideposición y/o antiadhesión de suciedad, puede ser:

➤ una composición de limpieza o de aclarado para uso doméstico; puede ser universal o puede ser más específica, como una composición para la limpieza o el aclarado

65 - de cuartos de baño: dicha composición impide en particular la deposición de las sales de jabón alrededor de las

bañeras y en los lavabos, previene el crecimiento y/o la deposición de cristales de cal sobre estas superficies, y retarda la aparición de manchas de jabón ulteriores.

5 - de cocina; dicha composición permite mejorar la limpieza de las encimeras cuando éstas se ensucian con unas suciedades grasas insaturadas susceptibles de reticularse en el tiempo; las manchas grasas se van con agua sin frotar.

10 - de los suelos (de linóleo, baldosas o cemento); dicha composición permite mejorar la retirada del polvo, de las suciedades de tipo arcillo-calcáreo (tierra, arena, lodo, etc.); las manchas sobre el suelo se pueden limpiar sin esfuerzo por simple barrido, sin cepillado; además dicha composición aporta unas propiedades antideslizantes.

15 - de los inodoros; dicha composición permite evitar la adhesión de trazas de excrementos en la superficie; el simple flujo de la descarga de agua de la cisterna es suficiente para eliminar estas trazas; no es necesaria la utilización de un cepillo.

- de los cristales o espejos; dicha composición permite evitar la deposición de suciedades particulares minerales u orgánicas sobre la superficie.

20 - de la vajilla, a mano o con la ayuda de un lavavajillas; dicha composición permite, en el caso de lavado a mano, facilitar la retirada de manchas residuales de alimentos secos, y lavar un mayor número de cubiertos o utensilios con un mismo volumen de enjuagues; la superficie de los cubiertos y utensilios todavía húmedos ya no es deslizante y así no se escapa de las manos del usuario; se ha constatado también un efecto "squeaky clean" a saber que la superficie "chirría" bajo el efecto de una fricción con el dedo. En el caso del lavado o del aclarado en lavavajillas, dicha composición permite la anti-redeposición de las suciedades alimenticias y de las sales minerales insolubles del calcio, y aporta brillo a los utensilios y cubiertos; la composición permite también no tener que "prelavar" los cubiertos o utensilios antes de su introducción en el lavavajillas.

25 ➤ una composición de limpieza o de aclarado para uso industrial o de colectividad; puede ser universal o más específica, como una composición para la limpieza

30 - de los reactores, de las láminas de acero, de los fregaderos, de las cubas.

- de la vajilla

35 - de las superficies exteriores o interiores de los edificios

- de los cristales de los edificios e inmuebles

40 - de las botellas

La composición según la invención puede presentarse en una forma cualquiera y puede ser utilizada de múltiples maneras.

Así, puede estar en forma

45 \* de un líquido gelificado o no, a depositar tal cual, en particular por pulverización,

- directamente sobre las superficies a limpiar o aclarar, o

50 - sobre una esponja u otro soporte (artículo de celulosa por ejemplo, tejido o no tejido) antes de ser aplicado sobre la superficie a tratar

\* de un líquido gelificado o no, a diluir en agua (eventualmente adicionado de otro disolvente) antes de ser aplicado sobre la superficie a tratar

55 \* de un líquido gelificado o no, envasado en un saquito hidrosoluble

\* de una espuma

60 \* de un aerosol

\* de un líquido absorbido sobre un soporte absorbente en un artículo tejido o no tejido en particular (toallitas húmedas)

65 \* de un sólido, pastilla en particular, eventualmente contenida en un saquito hidrosoluble, pudiendo dicha composición representar todo o parte de la pastilla.

Para una buena realización de la invención, dicha polibetaína (B) está presente en la composición que es objeto de la invención en cantidad eficaz para aportar a dichas superficies propiedades antideposición y/o antiadhesión de la suciedad susceptible de depositarse sobre dichas superficies.

5 Dicha composición que es objeto de la invención puede contener, según su aplicación, del 0,001 al 10% de su peso de al menos una polibetaína (B).

10 El pH de la composición o el pH de utilización de la composición según la invención puede variar según las aplicaciones y las superficies a tratar, de 1 a 14, incluso de 0,5 a 14.

Los pH extremos son clásicos en las aplicaciones de tipo limpieza industrial o de colectividad. En el campo de las aplicaciones domésticas, los pH son más bien de 1 a 13 según las aplicaciones.

15 Dicha composición se puede utilizar para la limpieza o el aclarado de las superficies duras, en tal cantidad que, después del aclarado eventual y del secado, la cantidad de polibetaína (B) depositada sobre la superficie sea de 0,0001 a 10 mg/m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,001 a 5 mg/m<sup>2</sup> de superficie tratada.

20 Salvo que se indique lo contrario, cuando se habla de masa molar, se tratará de la masa molar media en masa, expresada en g/mol. Esta puede ser determinada por cromatografía de permeación de gel acuoso (GPC), por difusión de luz (DDL o también MALLS), con un eluyente acuoso o un eluyente orgánico (por ejemplo la dimetilacetamida, la dimetilformamida, etc.) según la composición del polímero.

25 Por definición, las polibetaínas son unos zwitteriones polímeros que llevan una o más cargas positivas y una o más cargas negativas en una misma unidad monomérica betaína. En una misma unidad monomérica betaína, el número de carga(s) positiva(s) es igual al número de carga(s) negativa(s).

30 Según la invención, la polibetaína (B) presenta una carga aniónica permanente y una carga catiónica permanente al mismo tiempo a pH fuertemente ácido y a pH fuertemente básico; estas cargas son permanentes en un intervalo de pH que va de 1 a 14.

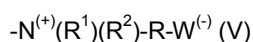
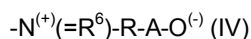
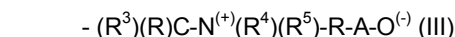
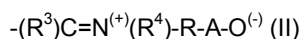
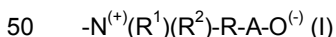
La carga aniónica permanente puede ser aportada por uno o más aniones sulfonato, fosfato, fosfonato, fosfinato, etenolatos, etc.

35 La carga catiónica está aportada por uno o más cationes onio o inio de la familia del nitrógeno (cationes amonio, piridinio, imidazolinio), de fósforo (fosforonio, etc.) o de azufre (sulfonio, etc.).

Las funciones betaínas de la polibetaína (B) son portadas por unos grupos colgantes.

40 Para una misma unidad monomérica betaína, el átomo portador de la carga catiónica permanente está preferentemente unido al anión portador de la carga aniónica permanente por un grupo multivalente hidrocarbonado eventualmente sustituido, en particular un grupo alquileo, eventualmente sustituido por uno o varios grupos hidroxilo.

45 Los grupos portadores de cargas iguales positivas y negativas permanentes presentan una o más funciones betaínas que pueden ser representadas, en el caso de los cationes de la familia del nitrógeno, por las fórmulas (I) a (V) que presenta una carga catiónica en el centro de la función y una carga aniónica en el extremo de la función y de fórmula (VI) que presenta una carga aniónica en el centro de la función y una carga catiónica en el extremo de la función, siguientes:



➤ fórmulas (I) a (IV) en las que,

65 \* los símbolos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes, representan un radical alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono

\* los símbolos  $R^3$  y  $R^4$  representan unos radicales hidrocarbonados que forman, con el átomo de nitrógeno, un heterociclo nitrogenado que comprende eventualmente uno u otros varios heteroátomos, de nitrógeno en particular

5 \* el símbolo  $R^6$  representa un radical hidrocarbonado que forma, con el átomo de nitrógeno, un heterociclo nitrogenado, saturado o insaturado, que comprende eventualmente uno u otros varios heteroátomos, de nitrógeno en particular

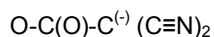
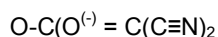
10 \* el símbolo R representa un radical alquileo lineal o ramificado que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, o un radical bencileno

\* el símbolo A representa  $S(=O)(=O)$ ,  $OP(=O)(=O)$ ,  $OP(=O)(OR')$ ,  $P(=O)(OR')$  o  $P(=O)(R')$ , en los que R' representa un radical alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono o un radical fenilo

15 ➤ fórmula (V) en la que

\* los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$  y R tienen la definición dada anteriormente

20 \* el símbolo W representa una función etenolato de fórmula



25  $O-C(O)-C(-C=N)(=C=N^{(-)})$

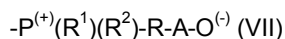
➤ fórmula (VI) en la que

30 \* los símbolos  $R^1$  y  $R^2$ , tienen la definición dada anteriormente

\* el símbolo  $R^7$ , semejante o diferente de  $R^1$  o  $R^2$ , representa un radical alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono

35 \* el símbolo A' representa  $-O-P(=O)-O-$

En el caso de cationes de la familia del fósforo, se pueden mencionar las funciones betaínas de fórmulas (VII) y (VIII)



40  $-R-A'(O^{(-)})-R-P^{(+)}(R^1)(R^2)(R^7) \text{ (VIII)}$

➤ fórmula (VII) en la que los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$ , R y A tienen la definición dada anteriormente

➤ fórmula (VIII) en la que

45 \* los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  y R tienen la definición dada anteriormente

\* el símbolo A' representa  $-O-P(=O)-O-$

50 En el caso de cationes de la familia del azufre, se pueden mencionar las funciones betaínas de fórmulas (IX) y (X)



55  $-R-A'(O^{(-)})-R-S^{(+)}(R^1)(R^2) \text{ (X)}$

➤ fórmula (IX) en la que los símbolos  $R^1$ , R y A tienen la definición dada anteriormente

➤ fórmula (X) en la que

60 \* los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$  y R tienen la definición dada anteriormente

\* el símbolo A' representa  $-O-P(=O)-O-$

65 Las funciones betaínas pueden estar unidas a los átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada (también denominada esqueleto) de la polibetaína (B) por medio en particular de una unidad hidrocarbonada divalente o

polivalente (por ejemplo alquileo o arileno) eventualmente interrumpido por uno o varios heteroátomos, de oxígeno en particular, una unidad éster, una unidad amida, o bien por un enlace valencial.

5 De manera preferida, la cadena hidrocarbonada (o esqueleto) de la polibetaína (B) es una cadena polialquileo (lineal o ramificada) eventualmente interrumpida por uno o varios heteroátomos de nitrógeno y/o de azufre.

La polibetaína (B) según la invención puede ser un homopolímero formado de unidades betaínas semejantes, o un copolímero formado de unidades betaínas de las cuales dos al menos son diferentes.

10 Dicha polibetaína (B) puede además contener al menos una unidad no iónica o no ionógena al pH de la composición o al pH de la utilización de la composición que comprende polibetaína (B), y/o al menos una unidad aniónica o potencialmente aniónica al pH de la composición o al pH de utilización de la composición que comprende la polibetaína (B). Estas unidades pueden ser hidrófilas o hidrófobas.

15 Las unidades no iónicas, no ionógenas, aniónicas o potencialmente aniónicas son en número limitado para conservar a dicha polibetaína (B) su característica principal de zwitterión.

20 La polibetaína (B) contiene menos del 50% de su peso o más precisamente menos del 70% molar de unidades no iónicas, no ionógenas, aniónicas o potencialmente aniónicas; muy preferiblemente la polibetaína (B) puede contener menos del 50% molar, y más particularmente menos del 30% molar de unidades no iónicas, no ionógenas, aniónicas o potencialmente aniónicas.

25 Entre las unidades no iónicas que pueden estar presentes, se pueden mencionar las derivadas de monómeros no iónicos etilénicamente insaturados como la acrilamida, el acetato de vinilo (susceptible de formar por hidrólisis unas unidades alcohol vinílico), los ésteres de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> del ácido acrílico y del ácido metacrílico, los ésteres de hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> del ácido acrílico y del ácido metacrílico, en particular el acrilato y el metacrilato de etilenglicol y de propilenglicol, los ésteres polialcoxilados del ácido acrílico y del ácido metacrílico, en particular los ésteres de polietilenglicol y de polipropilenglicol, etc.

30 Entre las unidades no ionógenas a pH inferior o igual a 3, o potencialmente aniónicas a un pH superior, se pueden mencionar las derivadas de monómeros etilénicamente insaturados como

35 \* unos monómeros que poseen al menos una función carboxílica, como los ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$  etilénicamente insaturados o los anhídridos correspondientes, tales como los ácidos o anhídridos acrílico, metacrílico, maleico, el ácido fumarico, el ácido itacónico, la N-metacril-alanina, la N-acrilglicina y sus sales hidrosolubles

\* unos monómeros precursores de funciones carboxilatos, como el acrilato de tertibutilo, que generan, después de la polimerización, unas funciones carboxílicas por hidrólisis.

40 Entre las unidades no ionógenas a pH superior o igual a 9, se pueden mencionar las derivadas de monómeros etilénicamente insaturados como

45 \* las N,N(dialquilamino)alquil)amidas de ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$  monoetilénicamente insaturados como la N,N-dimetilaminometil-acrilamida o -metacrilamida, la 2(N,N-dimetilamino)etil-acrilamida o -metacrilamida, la 3(N,N-dimetilamino)propil-acrilamida o -metacrilamida, la 4(N,N-dimetilamino)butil-acrilamida o -metacrilamida

50 \* los aminoésteres  $\alpha$ - $\beta$  monoetilénicamente insaturados como el 2(dimetilamino)etilmetacrilato (DMAM), el 3(dimetilamino)propilmetacrilato, el 2(tertiobutilamino)etilmetacrilato, el 2(dipentilamino)etilmetacrilato, el 2(diethylamino)etilmetacrilato

\* unos monómeros precursores de funciones aminas tales como la N-vinilformamida, la N-vinilacetamida, etc. que generan unas funciones aminas primarias por simple hidrólisis ácida o básica.

Entre las unidades aniónicas (de las cuales el primer pKa es inferior a 3), se pueden mencionar

55 \* unos monómeros que poseen al menos una función sulfato o sulfonato, como el 2-sulfooxietil metacrilato, el ácido vinilbenceno sulfónico, el ácido alilsulfónico, el 2-acrilamido-2metilpropano sulfónico, el acrilato o el metacrilato de sulfoetilo, el acrilato o el metacrilato de sulfopropilo y sus sales hidrosolubles

60 \* unos monómeros que poseen al menos una función fosfonato o fosfato, como el ácido vinilfosfónico, etc. los ésteres de fosfatos etilénicamente insaturados tales como los fosfatos derivados del metacrilato de hidroxietilo (Empicryl 6835 de RHODIA) y los derivados de los metacrilatos de polioxialquilenos y sus sales hidrosolubles.

65 De manera preferida, la polibetaína (B) no contiene unidades monoméricas diferentes que betaínas que lleva tanto carga(s) aniónica(s) como carga(s) catiónica(s) permanente(s) a un pH que va de 1 a 14. Si unas unidades diferentes están presentes, se tratará más bien de unidades potencialmente aniónicas, en cantidad inferior al 50%

molar, preferentemente inferior al 30% molar.

Dicha polibetaína (B) puede obtenerse en particular por polimerización o copolimerización radicalaria en solución acuosa de monómeros betaínas etilénicamente insaturados, en particular de monómeros etilénicamente insaturados que llevan al menos una función betaína de fórmula (I) a (X) anterior, y eventualmente de monómeros etilénicamente insaturados diferentes.

Dichos monómeros pueden presentar, a título de ejemplo:

\* uno o varios radicales hidrocarbonados mono- o poli-etilénicamente insaturados (en particular vinilo, alilo, estirenilo, etc.)

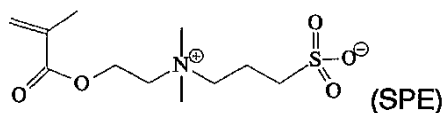
\* uno o varios radicales ésteres mono- o poli-etilénicamente insaturados (en particular acrilato, metacrilato, maleato, etc.)

\* uno o varios radicales amidas mono- o poli-etilénicamente insaturados (en particular acrilamido, metacrilamido, etc.)

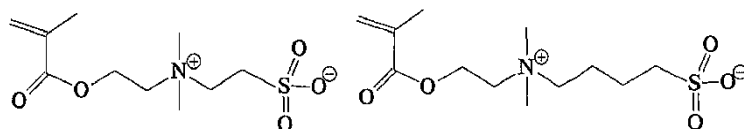
Se pueden mencionar, en particular, a título de ejemplo, las polibetaínas derivadas de los monómeros betaínas siguientes:

\* los alquil o hidroxialquilsulfonatos o fosfonatos de dialquilamonio alquilacrilatos o metacrilatos, acrilamido o metacrilamido, como:

➤ el sulfopropil dimetil amonio etil metacrilato, comercializado por RASCHIG bajo el nombre de SPE:

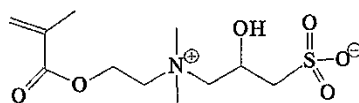


➤ el sulfoetil dimetil amonio etil metacrilato y el sulfobutil dimetil amonio etil metacrilato:

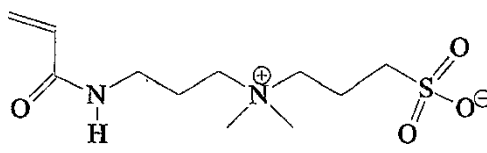


Cuya síntesis se describe en el artículo "Sulfobetaine Zwitterionomers based on n-butyl acrilato and 2-Ethoxietil acrilato: monomer synthesis and copolymerization behavior", Journal of Polymer Science 40, 511-523 (2002).

➤ el sulfhidroxipropil dimetil amonio etil metacrilato



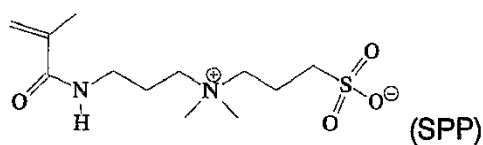
➤ la sulfopropil dimetilamonio propil acrilamida:



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

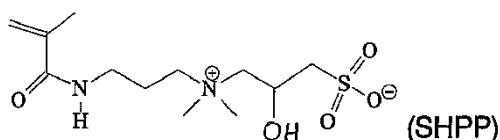
➤ la sulfopropil dimetilamonio propil metacrilamida, comercializada por RASCHIG bajo el nombre de SPP:



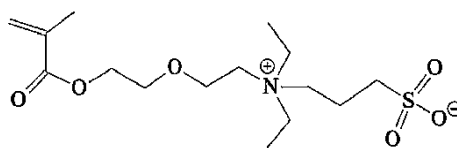


► la sulfohidroxipropil dimetilamonio propil metacrilamida,

5



► el sulfopropil dietil amonio etil metacrilato:

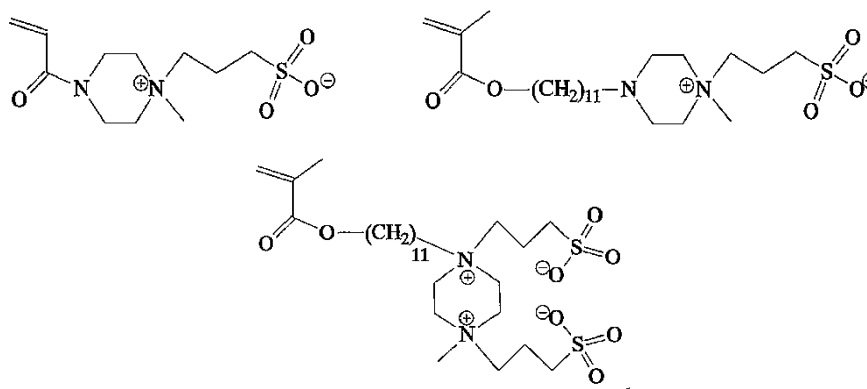


10 cuya síntesis se describe en el artículo "Poli(sulphopropilbetaines): 1. Synthesis and characterization", V. M. Monroy Soto and J. C. Galin, Polimer, 1984, Vol 25, 121-128.

\* los monómeros betáinas heterocíclicas, como:

15

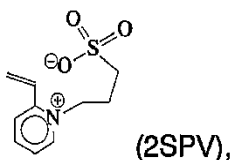
► las sulfobetáinas derivadas de la piperazina:



20

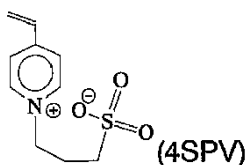
cuya síntesis se describe en el artículo "Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts", P. Koberle y A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165-2173 (1994)

25 ► las sulfobetáinas derivadas de las 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina, como la 2-vinil (3-sulfopropil) piridinio betaína (2SPV), comercializada por RASCHIG bajo el nombre de SPV,

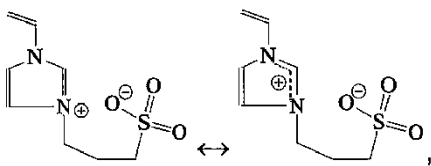


30

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

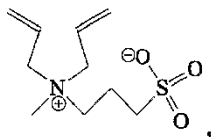


► la 1-vinil-3-(3-sulfopropil) imidazolio betaína:



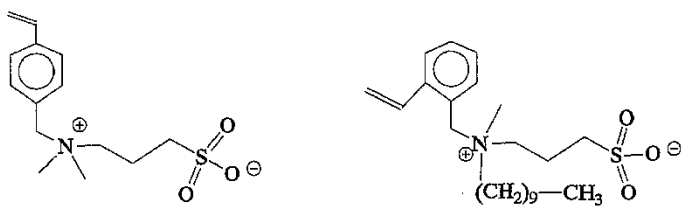
5 cuya síntesis se describe en el artículo "Aqueous solution properties of a poli(vinil imidazolium sulphobetaine)", J. C. Salamone, W. Volkson, A.P. Oison, S.C. Israel, Polimer, 19, 1157-1162 (1978)

10 \* los alquil o hidroxialquil-sulfonatos o fosfonatos de dialquilamonio alquil alílicos, como la sulfopropil metil dialil amonio betaína:



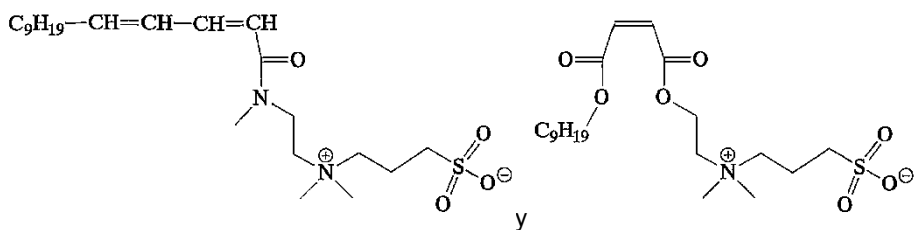
15 cuya síntesis se describe en el artículo "New poli(carbobetaine)s made from zwitterionic diallylammonium monomers", Favresse, Philippe; Laschewsky, Andre, Macromolecular Chemistry and Physics, 200(4), 887-895 (1999).

\* los alquil o hidroxialquil sulfonatos o fosfonatos de dialquilamonio alquil estirénicos, como:



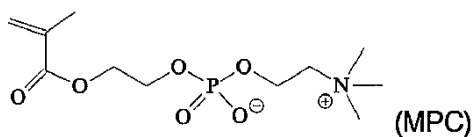
20 cuya síntesis se describe en el artículo "Hydrophobically Modified Zwitterionic Polimers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts", P. Koberle y A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165-2173 (1994).

25 \* las betaínas procedentes de dienos y de anhídridos etilénicamente insaturados como:

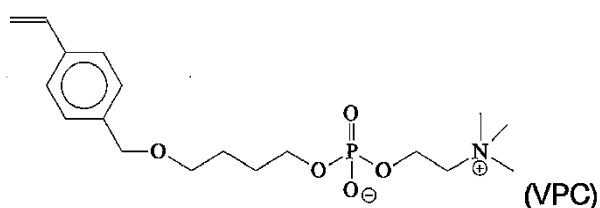


30 cuya síntesis se describe en el artículo "Hydrophobically Modified Zwitterionic Polimers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts", P. Koberle y A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165-2173 (1994)

\* las fosfobetainas, como:

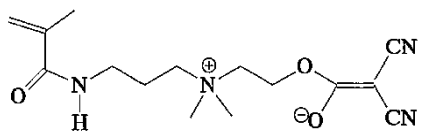


35 o también:



La síntesis del MPC y del VPC se describe en el documento EP 810 239 B1 (Biocompatibles, Alister *et al.*)

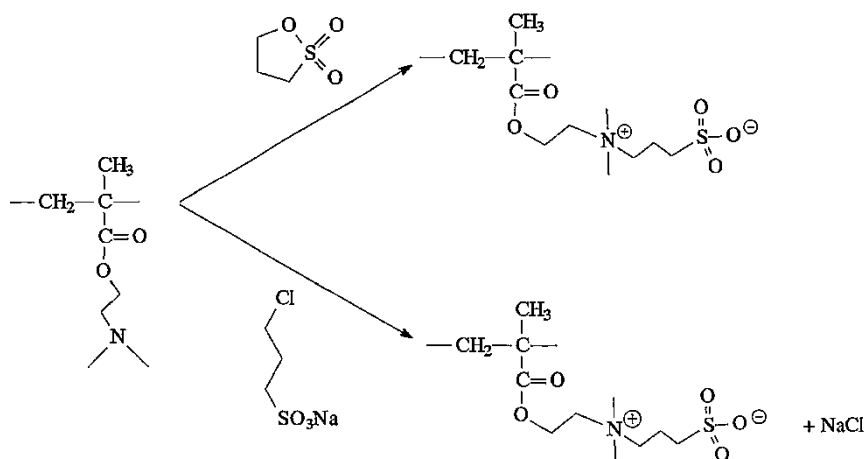
- 5 \* las betaínas procedentes de acetales cíclicos, como la ((dicianoetanolato)etoxi)dimetilamoniopropilmetacrilamida:



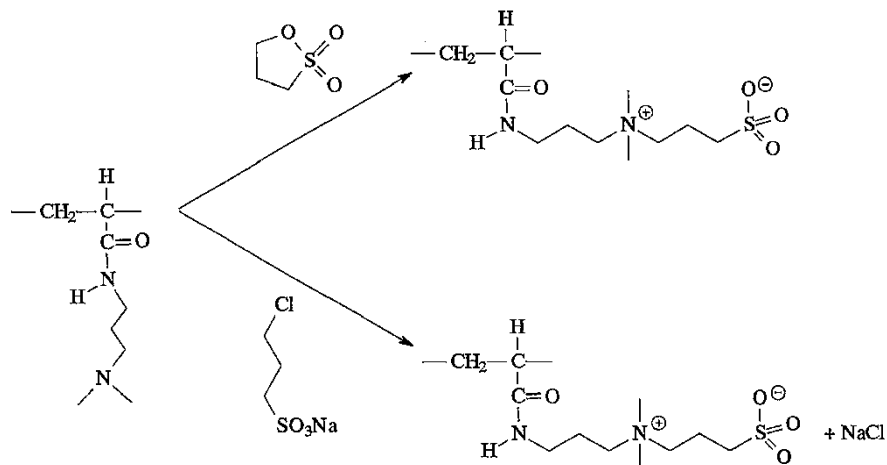
- 10 cuya síntesis se describe por M-L. Pujol-Fortin *et al.* en el artículo "Poli(amonio alcoxidicyanatoethenolates) as new hydrophobic and highly dipolar poli(zwitterions). 1. Synthesis", *Macromolecules* 24, 4523-4530 (1991).

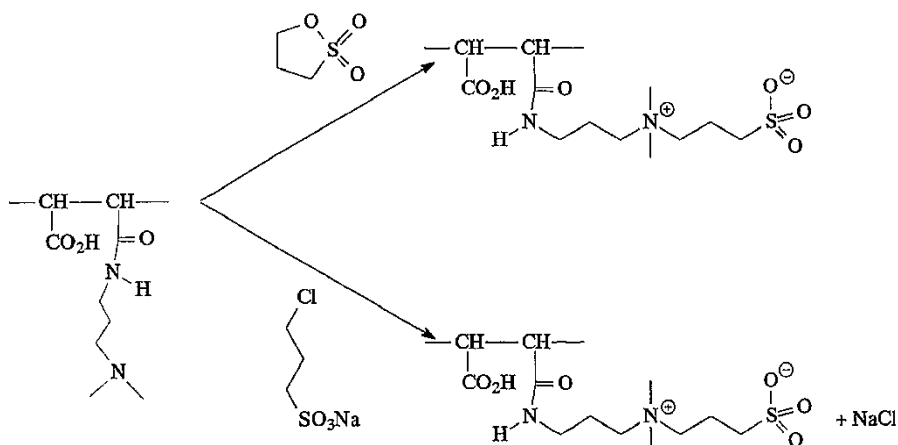
- 15 Dicha polibetaína (B) según la invención se puede obtener también de manera conocida por modificación química de un polímero denominado polímero precursor. Así, una polisulfobetaina puede obtenerse por modificación química, con la ayuda de una sulfona (propanosulfona, butanosulfona), de un halogenoalquilsulfonato o de cualquier otro compuesto electrófilo sulfonatado, de un polímero a funciones aminas colgantes.

Algunos ejemplos de síntesis son dados a continuación:



20





Las principales vías de acceso a las polisulfobetainas por modificación química de polímero precursor por las sulfonas y los halogenoalquilsulfonatos son descritas en particular en los documentos siguientes:

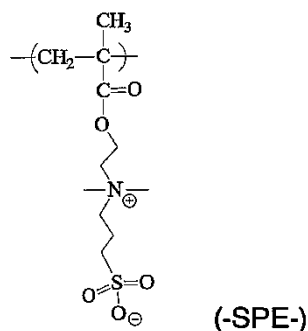
- 5
- "Synthesis and aqueous solution behaviour of copolymers containing sulfobetaine moieties in side chains", I.V. Berlinova, I.V. Dimitrov, R.G. Kalinova, N.G. Vladimirov, *Polimer* 41, 831-837 (2000)
  - 10 • "Poli(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers: 3. Synthesis and dilute aqueous solution properties of poli(sulfobetaine)s derived from styrene-maleic anhydride", Wen-Fu Lee and Chun-Hsiung Lee, *Polimer* 38 (4), 971-979 (1997)
  - 15 • "Poli(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers. VIII. Synthesis and aqueous solution properties of a cationic poli(metil iodide quaternized styrene-N,N-dimetilaminopropil maleamídico acid) copolímero", Lee, Wen-Fu; Chen, Yan-Ming, *Journal of Applied Polymer Science* 80, 1619-1626 (2001)
  - "Synthesis of polibetaines with narrow molecular mass distribution and controlled architecture", Andrew B. Lowe, Norman C. Billingham and Steven P. Armes, *Chem. Commun.*, 1555-1556 (1996)
  - 20 • "Synthesis and Properties of Low- Polidispersity Poli(sulfopropilbetaine)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, bajo el número 11-349826.

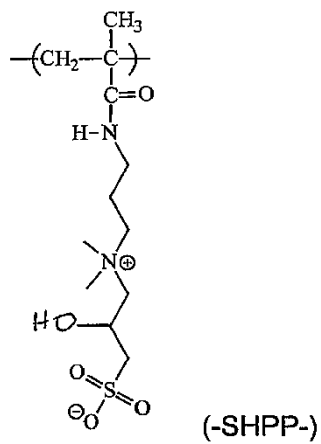
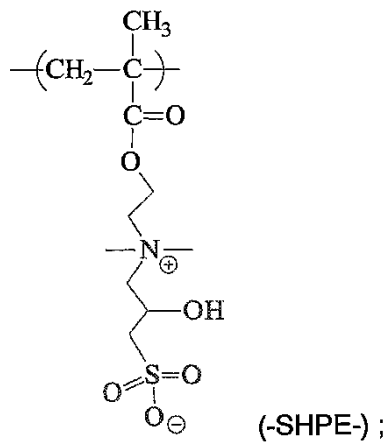
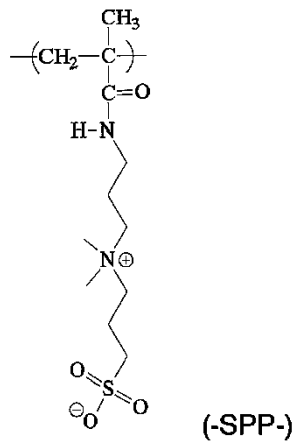
25 La preparación de polifosfonato- y fosfinatobetainas por modificación química se detalla en el documento "New polymeric phosphonato-, phosphinato- and carboxibetainas", T. Hamaide, *Makromolecular Chemistry* 187, 1097-1107 (1986).

30 De manera preferida, la polibetaína B se selecciona entre los alquilsulfonatos o hidroxialquilsulfonatos de dialquilamonio alquilmetacrilatos o metacrilamidas y las sulfobetainas derivadas de una vinilpiridina. Aún más preferiblemente, se trata de los alquilsulfonatos o hidroxialquilsulfonatos de dialquilamonio metacrilamidas.

Así, de manera preferida, la polibetaína B se selecciona entre:

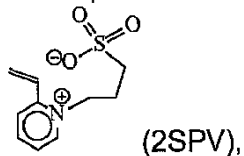
- 35 \* los homopolímeros formados de unidades betaínas seleccionadas entre las de fórmula fórmulas (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) y (-SHPP-) siguientes





5

\* los homopolímeros de sulfobetaina derivada de 2-vinilpiridina de fórmula



10 \* los copolímeros formados de unidades betaínas de las cuales al menos dos son diferentes y seleccionadas entre las de fórmulas (-SPE-), (-SPP-), (SHPE-) y (SHPP) anteriores

15 \* los copolímeros formados de unidades betaínas semejantes o diferentes, seleccionadas entre las de fórmulas (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) y (-SHPP-) anteriores, de unidades ácido metacrílico, representando la cantidad de unidades ácido metacrílico menos del 50% molar, preferentemente menos del 30% molar de dichos copolímeros.

Muy preferiblemente, los homopolímeros o copolímeros que comprenden unas unidades betaínas seleccionadas entre las de fórmulas (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) y (-SHPP-) presentan una masa molar media en masa absoluta ( $M_w$ ) que va de 10000 a 150000 g/mol.

- 5 La composición de limpieza o de aclarado según la invención comprende además al menos un agente tensioactivo. Este puede ser no iónico, aniónico, anfótero, zwitteriónico o catiónico.

Entre los agentes tensioactivos aniónicos, se pueden citar a título de ejemplo:

- 10 - los alquilésteres sulfonatos de fórmula  $R-CH(SO_3M)-COOR'$ , en la que R representa un radical alquilo de  $C_{8-20}$ , preferentemente de  $C_{10}-C_{16}$ , R' un radical alquilo de  $C_1-C_6$ , preferentemente de  $C_1-C_3$  y M un catión alcalino (sodio, potasio, litio), amonio sustituido o no sustituido (metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametilamnio, dimetilpiperidinio, etc.) o derivado de una alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etc.). Se pueden citar muy particularmente los metil éster sulfonatos cuyos radicales R son de  $C_{14}-C_{16}$ ;

- 15 - los alquilsulfonatos de fórmula  $ROSO_3M$ , en la que R representa un radical alquilo o hidroxialquilo de  $C_5-C_{24}$ , preferentemente de  $C_{10}-C_{18}$  (tales como las sales de ácidos grasos derivados de copra y de sebo), representando M un átomo de hidrógeno o un catión de misma definición que anteriormente, así como sus derivados etoxilenados (OE) y/o propoxilenados (OP), que presentan en medio de 0,5 a 30 unidades, preferentemente de 0,5 a 10 unidades OE y/o OP;

- 20 - las alquilamidadas sulfatos de fórmula  $RCONHR'OSO_3M$  en la que R representa un radical alquilo de  $C_2-C_{22}$ , preferentemente de  $C_6-C_{20}$ , R' un radical alquilo de  $C_2-C_3$ , representando M un átomo de hidrógeno o un catión de misma definición que anteriormente, así como sus derivados etoxilenados (OE) y/o propoxilenados (OP), que presentan en media de 0,5 a 60 unidades OE y/o OP;

- 25 - las sales de ácidos grasos saturados o insaturados de  $C_8-C_{24}$ , preferentemente de  $C_{14}-C_{20}$ , los alquilbencenosulfonatos de  $C_9-C_{20}$ , los alquilsulfonatos primarios o secundarios de  $C_8-C_{22}$ , los alquilglicerolsulfonatos, los ácidos policarboxílicos sulfonados descritos en el documento GB-A-1 082 179, los sulfonatos de parafina, los N-acil N-alquiltauratos, los isetionatos, los alquilsuccinimatos, los alquilsfosuccinatos, los monoésteres o diésteres de sulfosuccinatos, los N-acil sarcosinatos, los sulfatos de alquilglicósidos, los polietoxicarboxilatos, los monoglicéridos sulfatos, y los condensados de cloruro de ácidos grasos con unos hidroxialquilsulfonatos; el catión puede ser un metal alcalino (sodio, potasio, litio), un resto de amonio sustituido o no sustituido (metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametilamnio, dimetilpiperidinio, etc.) o derivado de una alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etc.).

- 35 - los alquilsulfatos, los sulfatos ésteres alquilados o alquilarilados como los RHODAFAC RA600, RHODAFAC PA15 o RHODAFAC PA23 comercializados por la compañía RHODIA; el catión puede ser un metal alcalino (sodio, potasio, litio), un resto de amonio sustituido o no sustituido (metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametilamnio, dimetilpiperidinio) o derivado de una alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etc.).

- 40 Una descripción de agentes tensioactivos no iónicos se da en los documentos US-A-4,287,080 y US-A-4,470,923. Se pueden citar en particular los condensados de óxido de alquileo, en particular de óxido de etileno y eventualmente de propileno con unos alcoholes, unos polioles, unos alquilfenoles, unos ésteres de ácidos grasos, 45 unas amidas de ácidos grasos y unas aminas grasas; las aminas-óxidos, los derivados de azúcar tales como los alquilpoliglicósidos o los ésteres de ácidos grasos y de azúcares, en particular el monopalmitato de sacarosa; los óxidos de fosfina terciaria de larga cadena (de 8 a 28 átomos de carbono); los dialquilsulfóxidos; los copolímeros secuenciados de polioxietileno y de polioxipropileno; los ésteres de sorbitán polialcoxilados; los ésteres grasos de sorbitán, los poli(óxido de etileno) y amidas de ácidos grasos modificados a fin de conferirles un carácter hidrófobo 50 (por ejemplo, las mono- y dietanolamidadas de ácidos grasos que contienen de 10 a 18 átomos de carbono).

Se pueden citar muy particularmente

- 55 - los ácidos carboxílicos alifáticos de  $C_8-C_{18}$  polioxialquilenados que contienen de 2 a 50 unidades oxialquilenos (oxietileno y/o oxipropileno), en particular los de  $C_{12}$  (media) o de  $C_{18}$  (media)

- 60 - los alcoholes alifáticos de  $C_6-C_{24}$  polioxialquilenados que contienen de 2 a 50 unidades oxialquilenos (oxietileno y/o oxipropileno), en particular los de  $C_1$  (media) o de  $C_{18}$  (media); se pueden mencionar los Antarox B12DF, Antarox FM33, Antarox FM63, Antarox V74 de Rhodia, Plurafac LF 400, Plurafac LF 220 de BASF, Rhodasurf ID 060, Rhodasurf ID 070, Rhodasurf LA 42 de Rhodia, Synperonic A5, A7, A9 de ICI

- las aminas óxidos como el dodecil di(2-hidroxi)etilamina óxido

- 65 - los fosfina-óxidos, como el tetradecil dimetil fosfina óxido

Entre los agentes tensioactivos anfóteros, se pueden mencionar

- los alquil iminopropionatos o iminodipropionatos de sodio, como los Mirataine H2C HA y Mirataine JC HA de Rhodia.

5 - los alquilanoacetatos o alquilanfodiaceatos, cuyo grupo alquilo contiene de 6 a 20 átomos de carbono, como el Miranol C2M Conc NP comercializado por RHODIA.

- los derivados anfóteros de las alquilpoliaminas como el AMPHIONIC XL<sup>®</sup> comercializado por RHODIA, AMPHOLAC 7T/X<sup>®</sup> y AMPHOLAC 7C/X<sup>®</sup> comercializados por BEROL NOBEL.

10 Entre los agentes tensioactivos zwitteriónicos, se pueden citar los descritos en el documento US 5,108,660.

Los tensioactivos zwitteriónicos preferidos son alquildimetilbetaínas, las alquilamidopropildimetil-betaínas, las alquildimetilsulfobetaínas o las alquilamidopropildimetil-sulfobetaínas como la Mirataine JCHA o H2CHA, la Mirataine CBS comercializadas por Rhodia o unas del mismo tipo comercializadas por Sherex Company bajo el nombre de "Varion CADG Betaine" y "Varion CAS Sulfobetaine", los productos de condensación de ácidos grasos y de hidrolizados de proteínas.

20 Otros tensioactivos zwitteriónicos son también descritos en el documento US-A-4,287,080, y en el documento US-A-4,557,853.

Entre los agentes tensioactivos catiónicos, se pueden citar en particular las sales de amonio cuaternarias de fórmula



25 en la que

30  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , semejantes o diferentes, representan H o un grupo alquilo que contiene menos de 4 átomos de carbono, preferentemente 1 o 2 átomo(s) de carbono, eventualmente sustituido con una o varias funciones hidroxilos, o pueden formar junto con el átomo de nitrógeno  $N^+$  al menos un ciclo aromático o heterocíclico

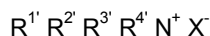
$R^4$  representa un grupo alquilo o alqueno de  $C_8$ - $C_{22}$ , preferentemente de  $C_{12}$ - $C_{22}$ , un grupo arilo o bencilo, y

35  $X^-$  es un anión solubilizante tal como el halogenuro (por ejemplo cloruro, bromuro, yoduro), sulfato o alquilsulfato (metilsulfato), carboxilato (acetato, propionato, benzoato), alquil o arilsulfonato.

40 Se pueden mencionar en particular los bromuros de dodeciltrimetilamonio, de tetradeciltrimetilamonio, de cetiltrimetilamonio, el cloruro de estearilpiridinio, el RHODAQUAT<sup>®</sup> TFR y el RHODAMINE<sup>®</sup> C15 comercializados por RHODIA, el cloruro de cetiltrimetilamonio (Dehyquart ACA y/o AOR de Cognis), el cloruro de cocobis(2-hidroxiethyl)etilamonio (Ethoquad C12 de Akso Nobel).

Se pueden también citar otros agentes tensioactivos catiónicos como:

45 \* las sales de amonio cuaternarios de fórmula



en la que

50 -  $R^1$  y  $R^2$ , semejantes o diferentes, representan H o un grupo alquilo que contiene menos de 4 átomos de carbono, preferentemente 1 o 2 átomo(s) de carbono, eventualmente sustituido por una o varias funciones hidroxilos, o pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno  $N^+$ , un ciclo heterocíclico

55  $R^3$  y  $R^4$  representan un grupo alquilo o alqueno de  $C_8$ - $C_{22}$ , preferentemente de  $C_{10}$ - $C_{22}$ , un grupo arilo o bencilo, y

$X^-$  es un anión tal como el halogenuro (por ejemplo cloruro, bromuro, yoduro) sulfato o alquilsulfato (metilsulfato), carboxilato (acetato, propionato, benzoato), alquilo o arilsulfonato.

60 Se pueden mencionar en particular: los cloruros de dialquildimetilamonio como el ditallow dimetil cloruro de amonio o sulfato de metilo, etc., los cloruros de alquilbencildimetilamonio.

\* las sales de alquil  $C_{10}$ - $C_{25}$ -imidazolio como los metilsulfatos de alquil  $C_{10}$ - $C_{25}$ -imidazolínio

65 \* las sales de polimainas sustituidas como el dicloruro de N-tallow-N,N',N',tri-etanol-1,3-propilendiamina o dimetilsulfato, el dicloruro de N-tallow-N,N',N',N',N',pentametil-1,3-propilendiamina.

Unos ejemplos suplementarios de tensioactivos apropiados son unos compuestos generalmente utilizados como agentes tensioactivos designados en los manuales bien conocidos "Surface Active Agents", volumen I por Schwartz y Perry y "Surface Active Agents and Détergents", volumen II por Schwartz, Perry y Berch.

5 Los agentes tensioactivos pueden representar del 0,005 al 60%, en particular del 0,5 al 40% del peso de la composición de la invención, en función de la naturaleza del o de los agentes tensioactivos y del destino de la composición de limpieza.

10 Ventajosamente, la relación ponderal polibetaína (B) / agentes tensioactivos, está comprendida entre 1/1 y 1/1000, ventajosamente 1/2 y 1/200.

15 La composición de limpieza o de aclarado según la invención puede además comprender al menos un aditivo diferente, en particular seleccionado entre los aditivos habituales presentes en las composiciones de limpieza o de aclarado de las superficies duras.

Se pueden citar en particular:

20 ◆ unos agentes quelantes, en particular del tipo fosfonatos orgánicos y aminofosfonatos hidrosolubles tales como

- etano 1-hidroxi-1,1-difosfonatos,
- aminotri(metilendifosfonato)
- 25 - vinildifosfonatos
- sales de los oligómeros o polímeros del ácido vinilfosfónico o vinildifosfónico
- sales de co-oligómeros o copolímeros estadísticos del ácido vinilfosfónico o vinildifosfónico y del ácido acrílico y/o del anhídrido maleico y/o del ácido vinilsulfónico y/o del acrilamidometilpropanosulfónico
- 30 - sales de ácidos policarboxílicos fosfonados
- poliacrilatos de terminación(es) fosfonato(s)
- 35 - sales de cotelómeros del ácido vinilfosfónico o vinildifosfónico y de ácido acrílico

como las de la gama BRIQUEST® o MIRAPOL A300 o 400 de RHODIA (a razón del 0 al 10%, preferentemente del 0 al 5% del peso total de la composición de limpieza);

40 ◆ unos agentes secuestrantes o anti-incrustaciones como

- \* los ácidos policarboxílicos o sus sales hidrosolubles y las sales hidrosolubles de polímeros o de copolímeros carboxílicos tales como los
- 45 - éteres policarboxilatos o hidroxipolicarboxilatos
- ácidos poliacéticos o sus sales (ácido nitriloacético, ácido N,N-dicarboximetil-2-aminopentano dioico, ácido etilendiamina tetraacético, ácido dietilentriamina pentaacético, etilendiaminetetraacetatos, nitrilotriacetatos, N-(2-hidroxi-etil)-nitrilodiacetatos),
- 50 - sales de ácidos alquil C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>- succínicos
- ésteres poliacetales carboxílicos
- 55 - sales de ácidos poliaspárticos o poliglutámicos
- ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido glucónico o el ácido tártrico o sus sales

60 \* unos copolímeros de ácido acrílico y de anhídrido maleico o los homopolímeros de ácido acrílico, tales como el Rhodoline DP 226 35 de Rhodia y el Sokalan CP5 de BASF (a razón del 0 al 10%, del peso total de dicha composición de limpieza);

- unos polivinilrestirenos sulfonados o sus copolímeros con el ácido acrílico, metacrílico, etc.
- 65 (a razón del 0 al 10%, del peso total de la composición de limpieza);



- ◆ unos "builders" (adyuvantes de detergente que mejoran las propiedades de superficie de los tensioactivos) minerales de tipo:
  - 5 \* polifosfatos de metales alcalinos, de amonio o de alcanolaminas tales como el RHODIAPHOS HD7 comercializado por la compañía RHODIA, (a razón del 0 al 70% del peso total de composición de limpieza);
    - pirofosfatos de metales alcalinos
  - 10 - silicatos de metales alcalinos, de relación  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  que puede ir de 1 a 4, preferentemente de 1,5 a 3,5, muy particularmente de 1,7 a 2,8; puede tratarse de silicatos amorfos o de silicatos laminares como las fases  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ - de  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , comercializadas bajo las referencias NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 y NaSKS-6 por CLARIANT;
    - \* boratos, carbonatos, bicarbonatos, sesquicarbonatos alcalinos o alcalinotérreos (en una cantidad que puede ir hasta el 50% aproximadamente del peso total de dicha composición de limpieza);
  - 15 - cogranulados de silicatos hidratados de metales alcalinos de relación  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  que puede ir de 1,5 a 3,5, y de carbonatos de metales alcalinos (sodio o potasio); se pueden citar en particular los cogranulados en los que el contenido ponderal en agua asociado al silicato con respecto al silicato seco es de por lo menos 33/100, pudiendo la relación ponderal del silicato al carbonato ir de 5/95 a 45/55, preferentemente de 15/85 a 35/65, tales como se describen en los documentos EP-A-488 868 y EP-A-561 656, como el NABION 15 comercializado por la compañía RHODIA;
    - (pudiendo la cantidad total de "builders" representar hasta el 90% del peso total de dicha composición de limpieza o de aclarado);
  - 20 ◆ unos agentes de blanqueamiento de tipo perboratos, percarbonatos asociados o no a activadores de blanqueamiento acetilados como la N, N, N', N'-tetraacétil-etilendiamina (TAED) o unos productos clorados de tipo cloroisocianuratos, o unos productos clorados de tipo hipocloritas de metales alcalinos, o agua oxigenada (a razón del 0 al 30% del peso total de dicha composición de limpieza)
    - ◆ unas cargas de tipo sulfato de sodio, cloruro de sodio, carbonato de sodio o de calcio, kaolín, sílice, a razón del 0 al 50% del peso total de dicha composición;
  - 25 ◆ unos catalizadores de blanqueamiento que contiene un metal de transición, los complejos de hierro, manganeso y cobalto en particular, como los del tipo  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{MeN}_4\text{py})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[(\text{Co}^{\text{III}})(\text{NH}_3)_5(\text{OAc})](\text{OAc})_2$ , descritos en los documentos US-A-4,728,455, 5,114,606, 5,280,117, EP-A-909 809, US-A-5,559,261, WO 96/23859, 96/23860 y 96/23861 (a razón del 0 al 5% del peso total de dicha composición de limpieza)
    - ◆ unos agentes que influyen sobre el pH de la composición, solubles en el medio limpiador o aclarador, en particular
      - \* unos aditivos alcalinizantes fosfatos de metales alcalinos, carbonatos, perboratos, hidróxidos de metales alcalinos)
    - 30 o
      - \* unos aditivos acidificantes eventualmente limpiadores como los ácidos minerales (ácido fosfórico, polifosfórico, sulfámico, clorhídrico, fluorhídrico, sulfúrico, nítrico, crómico), los ácidos carboxílicos o policarboxílicos (ácido acético, hidroxiacético, adípico, cítrico, fórmico, fumárico, glucónico, glutárico, glicólico, málico, maleico, láctico, malónico, oxálico, succínico y tártrico) o unas sales de ácidos como el bisulfato de sodio, bicarbonatos y sesquicarbonatos de metales alcalinos.
  - 35 ◆ unos polímeros utilizados para controlar la viscosidad de la mezcla y/o la estabilidad de las espumas formadas durante la utilización, como los derivados de celulosa o de guar (carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxiopropilguar, carboxi-metilguar, carboximetilhidroxipropil-guar, etc.), la goma xantana, el succinoglicano (RHEOZAN<sup>®</sup> comercializado por RHODIA), la goma caroube, los caragenanos (a razón del 0 al 2% del peso total de dicha composición de limpieza)
    - ◆ unos agentes hidrótopos, como los alcoholes cortos de  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , en particular el etanol, los dioles y glicoles como el dietilenglicol, dipropilenglicol, el xileno sulfonato de sodio, el naptaleno sulfonato de sodio (a razón de 0 a 10g para 100 g de dicha composición de limpieza)
      - ◆ unos agentes hidratantes o humectantes para la piel como el glicerol, la urea o unos agentes protectores de la piel, como las proteínas o hidrolizados de proteínas, los aceites vegetales como el aceite de soja, los polímeros
  - 40
  - 45
  - 50
  - 55
  - 60

catiónicos como los derivados catiónicos de guar (JAGUAR C13S<sup>®</sup>, JAGUAR C162<sup>®</sup>, HICARE 1000<sup>®</sup> comercializados por la compañía RHODIA, (a razón del 0 al 40% del peso total de dicha composición de limpieza)

- 5 ◆ unos biocidas o desinfectantes como
  - \* los biocidas catiónicos, por ejemplo
  - \* las sales de monoamonio cuaternario tales como
- 10 - los cloruros de coco-alkuilbencildimetilamonio, de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> alquilbencil dimetilamonio, de coco-alkuil diclorobencil dimetilamonio, de tetradecil bencil dimetilamonio, de didecil dimetilamonio, de dioctil dimetilamonio
  - los bromuros de miristil trimetilamonio, de cetil trimetilamonio
- 15 \* las sales de aminas heterocíclicas monocuaternarias tales como los cloruros de laurilpiridinio, de cetilpiridinio, de alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-bencilimidazolio
  - \* las sales de alquilo graso trifenilfosfonio como el bromuro de miristil trifenilfosfonio
- 20 \* los biocidas polímeros, como los derivados de la reacción
  - de la epiclorhidrina y de la dimetilamina o de la dietilamina
  - de la epiclorhidrina y del imidazol
- 25 del 1,3-dicloro-2-propanol y de la dimetilamina
  - del 1,3-dicloro-2-propanol y del 1,3-bis-dimetilamino-2-propanol
- 30 del dicloruro de etileno y del 1,3-bis-dimetilamino-2-propanol
  - del bis (2-cloroetil)éter y de la N,N'-bis(dimetilaminopropil)urea o tiourea
  - los clorhidratos de polímero de biguanidina, como el VANTOCIL IB
- 35 \* los biocidas anfóteros como los derivados de N-(N'-alquil C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-3-aminopropil)-glicina, de N-(N'-(N"-alquil C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-2-aminoetil)-2-aminoetil)-glicina, de N,N-bis(N'-alquil C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-2-aminoetil)-glicina, tales como el (dodecil)(aminopropil)glicina, el (dodecil)(dietilendiamina)glicina
- 40 \* las aminas como la N-(3-aminopropil)-N-dodecil-1,3-propanodiamina
  - \* los biocidas halogenados como los yodóforos y sales de hipocloritas, tales como el dicloroisocianurato de sodio
  - \* los biocidas fenólicos como el fenol, el resorcinol, los cresoles, el ácido salicílico
- 45 \* los biocidas hidrófobos como
  - el paraclorometaxilenol, el diclorometaxilenol
- 50 - el 4-cloro-m-cresol
  - el resorcinol monoacetato
- 55 - los mono- o poli-alkuil o aril fenoles, cresoles o resorcinoles, como el o-fenil-fenol, el p-terc-butil-fenol, el 6-n-amil-m-cresol,
  - los alquil y/o aril cloro o bromofenoles, como el o-benzil-p-clorofenol
- 60 - los difeniléteres halogenados, como el 2',4,4'-tricloro-2-hidroxi-difenil éter (triclosan), el 2,2'-dihidroxi-5,5'-dibromo-difenil éter.
  - la clorofenesina (éter p-cloro-fenilglicérico).
- 65 a razón del 0 al 5% del peso total de dicha composición de limpieza.
  - ◆ unos disolventes que tienen una buena actividad limpiadora o desengrasante, como

- los alquilbencenos de tipo octilbenceno,

5 - las olefinas que tienen un punto de ebullición de al menos 100°C, como las alfa-olefinas, preferentemente el 1-deceno o 1-dodeceno

10 - los éteres de glicol de fórmula general, R1 O(R2O)mH en la que R1 es un grupo alquilo que presenta de 3 a 8 carbonos y cada R2 es un etileno o propileno y m es un número que varía de 1 a 3; se pueden citar los monopropilenglicol monopropil éter, dipropilenglicol monobutil éter, monopropilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monohehexil éter, monoetilenglicol monohehexil éter, monoetilenglicol monobutil éter y sus mezclas.

15 - los dioles que presentan de 6 a 16 átomos de carbono en su estructura molecular; los dioles son particularmente interesantes ya que además de sus propiedades desengrasantes, pueden ayudar a eliminar las sales de calcio (jabones); los dioles que contienen de 8 a 12 átomos de carbono son preferidos, muy preferiblemente el 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol.

20 otros disolventes tales como el aceite de pino, los terpenos de naranja, el alcohol bencílico, el n-hexanol, los ésteres ftálicos, alcoholes que poseen 1 a 4 átomos de carbono, el butoxipropanol, el Butil Carbitol y el 1(2-n-butoxi-1-metiletoxi)propan-2-ol también denominado butoxi propoxi propanol o dipropilenglicol monobutiléter, el diglicol hexil (Hexil Carbitol), butil triglicol, los dioles como el 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, y sus mezclas.

(a razón del 0 al 30% del peso total de dicha composición de limpieza)

25 ◆ unos limpiadores industriales como las soluciones de sales alcalinas de tipo fosfatos, carbonatos, silicatos, etc. de sodio, potasio, (a razón del 0 al 50% del peso total de dicha composición de limpieza)

◆ los disolventes orgánicos hidrosolubles poco limpiadores como el metanol, el etanol, el isopropanol, el etilenglicol, el propilenglicol, y sus mezclas, (a razón del 0 al 40% del peso total de dicha composición de limpieza)

30 ◆ unos cosolventes como la monoetanolamida y/o los beta-aminoalcoholes, particularmente interesantes en las composiciones de pH superior a 11, muy particularmente superior a 11,7, ya que ayudan a reducir la formación de películas y de marcas sobre las superficies duras (se pueden utilizar a razón del 0,05 al 5% del peso de la composición de limpieza); unos sistemas disolventes que comprenden monoetanolamida y/o beta-aminoalcoholes son descritos en el documento US 5,108,660.

35 ◆ unos agentes antiespuma como los jabones en particular. Los jabones son unas sales alcalinas de ácidos grasos, en particular las sales de sodio, potasio, amonio y de alcohol amonio de ácidos grasos superiores que contienen aproximadamente de 8 a 24 átomos de carbono, y preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono; se pueden citar en particular las sales de mono-, di- y trietanolamina de sodio y de potasio o de mezclas de ácidos grasos derivados del aceite de copra y de aceite de nuez triturada. La cantidad de jabón puede ser de al menos un 0,005% en peso, preferentemente del 0,5% al 2% en peso con respecto al peso total de la composición. Unos ejemplos suplementarios de materiales de regulación de la espuma son los disolventes orgánicos, la sílice hidrófoba, el aceite de silicona y los hidrocarburos.

45 ◆ unos abrasivos, como la sílice, el carbonato de calcio

◆ unos aditivos diversos tales como unas enzimas, unos perfumes, unos colorantes, unos agentes inhibidores de corrosión de los metales, unos conservantes, unos abrillantadores ópticos, unos agentes opacificantes o perlantes, etc.

50 El pH de la composición objeto de la invención o el pH de utilización de dicha composición puede ir de 0,5 a 14, preferentemente de 1 a 14.

55 Las composiciones de tipo alcalina, de pH superior o igual a 7,5, preferentemente superior a 8,5 para las aplicaciones domésticas (muy particularmente de pH de 8,5 a 12, en particular de 8,5 a 11,5) son particularmente útiles para retirar suciedades grasas y son particularmente muy adecuadas para la limpieza de cocina.

Pueden comprender del 0,001 al 5%, preferentemente del 0,005 al 2% de su peso de polibetaína (B).

60 Las composiciones alcalinas comprenden generalmente, al lado de la polibetaína (B), al menos un aditivo seleccionado entre

\* un agente secuestrante o anti-incrustaciones (en cantidad que va del 0 al 40%, preferentemente del 1 al 40%, más preferentemente del 2 al 30% y muy particularmente del 5 al 20% del peso de la composición)

65

- 5 \* un biocida o desinfectante catiónico, en particular de tipo amonio cuaternario, como los cloruros de N-alquil bencil dimetil amonio, cloruro de N-alquil dimetil etilbencil amonio, halogenuros de N-didecildimetilamonio, y cloruro de di-N-alquil dimetil amonio (en cantidad que puede ir del 0 al 60%, preferentemente del 0 al 40%, más preferiblemente del 0 al 15% y muy particularmente del 0 al 5% del peso de la composición)
- 10 \* al menos un agente tensioactivo non-iónico, anfótero, zwitteriónico, o aniónico o sus mezclas; cuando un agente tensioactivo catiónico está presente, dicha composición comprende además preferiblemente un agente tensioactivo anfótero y/o no iónico (la cantidad total de agentes tensioactivos puede ir del 0 al 80%, preferentemente del 0 al 50%, muy particularmente del 0 al 35% del peso de la composición)
- 15 \* si necesario, un agente de regulación de pH, en una cantidad que permite alcanzar, eventualmente después de la dilución o puesta en solución de la composición, un pH de utilización que va de 7,5 a 13; el agente de regulación de pH puede ser en particular un sistema tampón que comprenda monoetanolamina y/o un beta-aminoalcohol y potencialmente pero preferiblemente unos materiales alcalinos "co-tampón" del grupo del amoniaco, unas alcohol C2-C4-aminas, unos hidróxidos de alcalinos, silicatos, boratos, carbonatos, bicarbonatos, y sus mezclas. Los co-tampones preferidos son los hidróxidos alcalinos.
- \* del 0,5 al 98%, preferentemente del 25 al 95%, muy particularmente del 45 al 90% en peso de agua
- 20 \* un disolvente orgánico limpiador o desengrasante, en cantidad que puede representar del 0 al 60%, preferentemente del 1 al 45%, muy particularmente del 2 al 15% del peso de dicha composición
- un codisolvente como la monoetanolamina y/o los beta-aminoalcoholes, en cantidad que puede representar del 0 al 10%, preferentemente del 0,05 al 10%, muy particularmente del 0,05 al 5% del peso de dicha composición
- 25 \* un disolvente orgánico hidrosoluble poco limpiador, en cantidad que puede representar del 0 al 25%, preferentemente del 1 al 20%, muy particularmente del 2 al 15% del peso de dicha composición
- \* eventualmente un agente de blanqueamiento, un perfume u otros aditivos habituales.
- 30 Dichas composiciones alcalinas pueden presentarse en forma de una fórmula lista para el uso o bien de una fórmula seca o concentrada para diluir en agua en particular, antes del uso; pueden ser diluidas de 1 a 10 000 veces, preferentemente de 1 a 1000 veces antes el uso.
- 35 Ventajosamente, una formulación para la limpieza de cocinas, comprende:
- \* del 0,001 al 1% en peso de polibetaína (B)
- \* del 1 al 10% en peso de disolvente hidrosoluble, en particular el isopropanol
- 40 \* del 1 al 5% en peso de disolvente limpiador o desengrasante, en particular el butoxipropanol
- \* del 0,1 al 2% en peso de monoetanolamina
- 45 \* del 0 al 5% en peso de al menos un agente tensioactivo no catiónico, preferentemente anfótero o no-iónico,
- \* del 0 al 1% en peso de al menos un agente tensioactivo catiónico con propiedad desinfectante (en particular una mezcla de cloruro de n-alquil dimetil etilbencil amonio y cloruro de n-alquil dimetil bencil amonio),
- 50 representando la cantidad total de agente(s) tensioactivo(s) del 1 al 50% en peso
- \* del 0 al 2% en peso de un diácido carboxílico como agente anti-incrustaciones
- \* del 0 al 5% de un agente de blanqueamiento
- 55 y del 70 al 98% en peso de agua.
- El pH de tal formulación es preferiblemente de 7,5 a 13, más preferentemente de 8 a 12.
- 60 Las composiciones de tipo ácido, de pH inferior 5, son particularmente útiles para retirar suciedades de tipo mineral; son particularmente bien adaptadas a la limpieza de taza de inodoros.
- Pueden comprender del 0,001 al 5%, preferentemente del 0,01 al 2% de su peso de polibetaína (B).
- 65 Las composiciones de ácidos comprenden generalmente, al lado de la polibetaína (B),

\* un agente ácido mineral u orgánico (en una cantidad que va del 0,1 al 40%, preferentemente del 0,5 al 20% y más preferiblemente del 0,5 al 15% del peso de la composición)

5 \* al menos un agente tensioactivo no iónico, anfótero, zwitteriónico, o aniónico o sus mezclas; (la cantidad total de agentes tensioactivos puede ir del 0,5 al 20%, preferentemente del 0,5 al 10% del peso de la composición)

10 \* eventualmente un biocida o desinfectante catiónico, en particular de tipo amonio cuaternario, como los cloruros de N-alkil bencil dimetil amonio, cloruro de N-alkil dimetil etilbencil amonio, halogenuro de N-didecidimetilamonio, y cloruro de di- N-alkil dimetil amonio (en cantidad que puede ir del 0,01 al 2% preferentemente del 0,1 al 1% del peso de la composición)

\* eventualmente un agente espesante (en cantidad que va del 0,1 al 3%, del peso de la composición)

15 \* eventualmente un agente de blanqueamiento (en cantidad que va del 1 al 10%, del peso de la composición)

\* del 0,5 al 99%, preferentemente del 50 al 98% en peso de agua

20 \* un disolvente, como el glicol o un alcohol, (en cantidad que puede ir del 0 al 10% preferentemente del 1 al 5% del peso de la composición)

eventualmente un perfume, un conservante, un abrasivo u otros aditivos habituales.

Dichas composiciones ácidas se presentan preferiblemente en forma de una fórmula lista para el uso.

25 Ventajosamente, una formulación para la limpieza de las tazas de inodoros, comprende:

\* del 0,05 al 5%, preferentemente del 0,01 al 2% en peso de polibetaína (B)

30 \* una cantidad de agente ácido limpiador tal que el pH final de la composición sea de 0,5 a 4, preferentemente de 1 a 4; esta cantidad es generalmente del 0,1 a aproximadamente el 40%, y preferentemente entre el 0,5 y aproximadamente el 15% en peso con respecto al peso de la composición; el agente ácido puede ser en particular un ácido mineral tal como el ácido fosfórico, sulfámico, clorhídrico, fluorhídrico, sulfúrico, nítrico, crómico, y unas mezclas de estos o un ácido orgánico, en particular el ácido acético, hidroxiacético, adípico, cítrico, fórmico, fumárico, glucónico, glutárico, glicólico, málico, maleico, láctico, malónico, oxálico, succínico y tártrico así como mezclas de estos, sales de ácidos tales como el bisulfato de sodio y mezclas de estos; la cantidad preferida depende del tipo de limpiador ácido utilizado: por ejemplo con el ácido sulfámico, está comprendida entre el 0,2 y el 10%, con el ácido clorhídrico entre el 1 y el 15%, con el ácido cítrico entre el 2 y el 15%, con el ácido fórmico, entre el 5 y el 15% y con el ácido fosfórico, entre el 2 y el 30% en peso.

40 \* del 0,5 al 10% en peso de al menos un agente tensioactivo, preferentemente aniónico o no iónico

\* eventualmente del 0,1 al 2% en peso de al menos un agente tensioactivo catiónico con propiedad desinfectante (en particular la mezcla de cloruro de n-alkil dimetil etilbencil amonio y de cloruro de n-alkil dimetil bencil amonio)

45 \* eventualmente un agente espesante (en una cantidad que va del 0,1 al 3%, del peso de composición), del tipo goma, en particular una goma de xantano o un succinoglicano (Rheozan)

\* eventualmente un agente de blanqueamiento (en una cantidad que va del 1 al 10%, del peso de composición)

50 \* eventualmente un conservante, un colorante, un perfume o un abrasivo

\* y del 50 al 95% en peso de agua.

55 A continuación se explican algunos otros modos particulares de realización y de aplicación de la composición de la invención.

60 Así, la composición según la invención se puede utilizar para el tratamiento limpiador facilitado de superficies de vidrio, en particular de cristales. Este tratamiento se puede efectuar mediante las diversas técnicas conocidas. Se pueden citar en particular las técnicas de limpieza de cristales por pulverización de un chorro de agua con la ayuda de aparatos de tipo Karcher®.

65 La cantidad de polibetaína (B) introducida será generalmente tal que, durante la utilización de la composición de limpieza, después de la eventual dilución, la concentración en polibetaína (B) esté comprendida entre 0,001 g/l y 2 g/l, preferentemente de 0,005 g/l y 0,5 g/l.

La composición de limpieza de los cristales según la invención comprende:

\* del 0,001 al 10%, preferentemente del 0,005 al 3% en peso de al menos una polibetaína (B);

5 \* del 0,005 al 20%, preferentemente del 0,5 al 10% en peso de al menos un agente tensioactivo no iónico (por ejemplo un óxido de amina o un alquilpoliglucósido) y/o aniónico; y

\* estando el resto formado de agua y/o de aditivos diversos habituales en este campo.

Las formulaciones de limpieza para cristales que comprenden dicho polímero pueden también contener:

10

\* del 0 al 10%, ventajosamente del 0,5 al 5% de tensioactivo anfótero,

\* del 0 al 30%, ventajosamente del 0,5 al 15% de disolventes tales como unos alcoholes, y

15

\* estando el resto constituido por agua y aditivos habituales (perfumes en particular).

El pH de la composición está ventajosamente comprendido entre 6 y 11.

20

La composición de la invención es también interesante para la limpieza facilitada de la vajilla en lavavajilla. Dicha composición puede ser o bien una fórmula detergente (de limpieza) utilizada en el ciclo de lavado, o bien una fórmula de aclarado.

25

Las composiciones detergentes para lavado de la vajilla en lavavajillas según la invención comprenden ventajosamente del 0,01 al 5%, preferentemente del 0,1 al 3% en peso de polibetaína (B).

30

Dichas composiciones detergentes para lavavajillas comprenden también al menos un agente tensioactivo, preferentemente no iónico en una cantidad que puede ir del 0,2 al 10% preferentemente del 0,5 al 5% del peso de dicha composición detergente, estando el resto constituido por unos aditivos diversos y unas cargas, como ya se ha mencionado anteriormente.

Así, pueden además comprender

- hasta el 90% en peso, de al menos un adyuvante de detergencia ("builder") de tipo silicato o tripolifosfato de sodio

35

\* hasta el 10%, preferentemente del 1 al 10%, muy particularmente del 2 al 8% en peso, de al menos un agente auxiliar de limpieza, un copolímero de ácido acrílico y de ácido metil propanosulfónico (AMPS) preferentemente

\* hasta el 30% en peso de al menos un agente de blanqueamiento, preferentemente perborato o percarbonato, asociado o no a un activador de blanqueamiento

40

\* hasta el 50% en peso de al menos una carga, preferentemente sulfato de sodio o cloruro de sodio

El pH está ventajosamente comprendido entre 8 y 13.

45

Las composiciones para el aclarado facilitado de la vajilla en lavavajillas según la invención, pueden comprender ventajosamente del 0,02 al 10%, preferentemente del 0,1 al 5% en peso de polibetaína (B) con respecto al peso total de la composición.

50

Dichas composiciones pueden comprender también del 0,1 al 20%, preferentemente del 0,2 al 15% en peso con respecto al peso total de dicha composición de un agente tensioactivo, preferentemente no iónico.

55

Entre los agentes tensioactivos no iónicos preferidos, se pueden citar los agentes tensioactivos de tipo alcoiflenoles de C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> polioxietilenados, los alcoholes alifáticos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polioxietilenados y/o polioxipropilenados, los copolímeros bloque óxido de etileno – óxido de propileno, las amidas carboxílicas eventualmente polioxietilenadas, etc.

60

Dichas composiciones pueden comprender además del 0 al 10%, preferentemente del 0,5 al 5% en peso con respecto al peso total de la composición de un ácido orgánico secuestrante del calcio, preferentemente del ácido cítrico.

65

Pueden también comprender un agente auxiliar de tipo copolímero de ácido acrílico y de anhídrido maleico o unos homo-polímeros de ácido acrílico a razón del 0 al 15%, preferentemente del 0,5 al 10% en peso con respecto al peso total de dicha composición.

65

El pH está ventajosamente comprendido entre 4 y 7.

La invención tiene también por objeto una composición de limpieza para el lavado facilitado a mano de la vajilla.

5 Unas formulaciones detergentes preferidas de este tipo comprenden de 0,1 a 10 partes en peso de polibetaína (B) para 100 partes en peso de dicha composición y contienen de 3 a 50, preferentemente de 10 a 40 partes en peso de al menos un agente tensioactivo, preferentemente aniónico, seleccionado entre los sulfatos de alcoholes alifáticos saturados de C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, preferentemente de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, eventualmente condensados con aproximadamente de 0,5 a 30, preferentemente de 0,5 a 8, muy particularmente de 0,5 a 5 moles de óxido de etileno, en forma ácida o en forma de una sal, en particular alcalina (sodio), alcalinotérreo (calcio, magnesio), etc.

10 De manera preferida, se trata de formulaciones acuosas detergentes líquidas espumantes para el lavado facilitado a mano de la vajilla.

Dichas formulaciones pueden además contener otros aditivos, en particular otros agentes tensioactivos, tales como:

15 - unos agentes tensioactivos no iónicos tales como los óxidos de aminas, las alquilglucamidas, los alquil poliglucósidos, los derivados oxialquiltenados de alcoholes grasos, las alquilamidas, las alcanolamidas, unos agentes tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos.

20 - unos agentes bactericidas o desinfectantes no catiónicos como el triclosán

- unos polímeros catiónicos sintéticos

- unos polímeros para controlar la viscosidad de la mezcla y/o la estabilidad de las espumas formadas durante la utilización

25 - unos agentes hidrótrofos

- unos agentes hidratantes o humectantes o protectores de la piel

30 - unos colorantes, unos perfumes, unos conservantes, unas sales divalentes (en particular de magnesio), etc.

El pH de la composición está ventajosamente comprendido entre 5 y 9.

35 Otro modo de realización particular de la invención consiste en una composición de limpieza externa facilitada, en particular de la carrocería, de los vehículos motorizados (coches, camiones, autobuses, trenes, aviones, etc.).

En esta caso también, puede tratarse de una composición de limpieza propiamente dicha o una composición de aclarado.

40 La composición de limpieza para vehículos automóviles comprende ventajosamente del 0,005 al 10% en peso de polibetaína (B) con respecto al peso total de dicha composición, así como:

- unos agentes tensioactivos no iónicos (a razón del 0 al 30%, preferentemente del 0,1 al 15% de la formulación),

45 - unos agentes tensioactivos anfóteros y/o zwitteriónicos (a razón del 0 al 30%, preferentemente del 0,01 al 10% de la formulación)

- unos agentes tensioactivos catiónicos (a razón del 0 al 30%, preferentemente del 0,05 al 15% de la formulación);

50 - unos agentes tensioactivos aniónicos (a razón del 0 al 30%, preferentemente del 0,1 al 15% de la formulación);

- unos adyuvantes de detergencia ("builders") (a razón del 1 al 99%, preferentemente del 40 al 98% de la formulación);

55 - unos agentes hidrótrofos

- unas cargas, unos agentes que regulan el pH, etc.

60 La cantidad mínima de agente tensioactivo presente en el tipo de composición es preferentemente de al menos un 0,5% de la formulación.

El pH de la composición está ventajosamente comprendido entre 8 y 13.

65 La composición de la invención está también particularmente adaptada para la limpieza de superficies duras de tipo cerámicas (azulejos, bañeras, lavabos, etc.), en particular para cuarto de baño.

La formulación de limpieza comprende ventajosamente del 0,02 al 5% en peso de polibetaína (B) con respecto al peso total de dicha composición así como al menos un agente tensioactivo.

5 Como agentes tensioactivos, se prefieren los agentes tensioactivos no iónicos, en particular los compuestos producidos por condensación de grupos óxido de alquileo de naturaleza hidrófila con un compuesto orgánico hidrófobo que puede ser de naturaleza alifática o alquil-aromática.

10 La longitud de la cadena hidrófila o del radical polioxilalquileo condensada con un grupo hidrófobo cualquiera puede ser fácilmente ajustada para obtener un compuesto soluble en agua que tenga el grado deseado de equilibrio hidrófilo/hidrófobo (HLB).

La cantidad de agentes tensioactivos no iónicos en la composición de la invención puede ser del 0 al 30% en peso, preferentemente del 0 al 20% en peso.

15 Un tensioactivo aniónico puede eventualmente estar presente en una cantidad del 0 al 30%, ventajosamente del 0 al 20% en peso.

Es asimismo posible, pero no obligatorio, añadir unos detergentes anfóteros, catiónicos o zwitteriónicos.

20 La cantidad total de compuestos tensioactivos empleada en este tipo de composición está generalmente comprendida entre el 0,5 y el 50%, preferentemente entre el 1 y el 30% en peso, y más particularmente entre el 2 y el 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

Dicha composición de limpieza puede también comprender otros ingredientes minoritarios, como:

25 \* unos adyuvantes de limpieza ("builders") tales como se han mencionado anteriormente (en una cantidad que puede estar comprendida entre el 0,1 y el 25% en peso con respecto al peso total de la composición)

30 \* un agente de regulación de la espuma, tal como se ha mencionado anteriormente, en particular de tipo jabón (en una cantidad generalmente de al menos un 0,005% en peso, preferentemente del 0,5% al 2% en peso con respecto al peso total de la composición)

35 \* unos agentes de regulación del pH, unos colorantes, unos abrillantadores ópticos, unos agentes de suspensión de las suciedades, unas enzimas deterativas, unos agentes de blanqueamiento compatibles, unos agentes de regulación de la formación de gel, unos estabilizantes de congelación-descongelación, unos bactericidas, unos conservantes, unos disolventes, unos fungicidas, unos repulsivos para insectos, unos agentes hidrotropos, unos perfumes y unos opacificantes o perlantes.

40 El pH de la composición está ventajosamente comprendido entre 2 y 12.

La composición según la invención conviene también al aclarado facilitado de las paredes de duchas.

45 Las composiciones acuosas de aclarado de las paredes de las duchas comprenden del 0,02% al 5% en peso, ventajosamente del 0,05 al 1% de polibetaína (B). Los otros componentes activos principales de las composiciones acuosas de aclarado de duchas de la presente invención son al menos un agente tensioactivo presente en una cantidad que va del 0,5 al 5% en peso y eventualmente un agente quelante de metales tal como se ha mencionado anteriormente, presente en una cantidad que va del 0,01 al 5% en peso.

50 Las composiciones acuosas de aclarado para duchas contienen ventajosamente agua con eventualmente al menos un alcohol inferior en proporción mayoritaria y unos aditivos en proporción minoritaria (entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 5% en peso, plus ventajosamente entre aproximadamente el 0,5% y aproximadamente el 3% en peso, y aún más preferentemente entre aproximadamente el 1% y aproximadamente el 2% en peso).

55 Algunos agentes tensioactivos utilizables en este tipo de aplicación son descritos en las patentes US 5,536,452 y 5,587,022, cuyo contenido está incorporado por referencia en la presente descripción.

60 Unos tensioactivos preferidos son unos ésteres grasos polietoxilados, por ejemplo unos mono-oleatos, de sorbitano polietoxilados y de aceite de ricino polietoxilado. Unos ejemplos particulares de tales agentes tensioactivos son los productos de condensación de 20 moles de óxido de etileno y de mono-oleato de sorbitano (comercializados por RHODIA Inc. bajo la denominación ALKAMULS PSMO-20® con una HLB de 15,0) y de 30 o 40 moles de óxido de etileno y de aceite de ricino (comercializados por RHODIA Inc. bajo la denominación ALKAMULS EL-620® (HLB de 12,0) y EL-719® (HLB de 13,6) respectivamente). El grado de etoxilación es preferentemente suficiente para obtener un tensioactivo que tenga una HLB superior a 13.

65 El pH de la composición está ventajosamente comprendido entre 7 y 11.



La composición según la invención puede también ser utilizada para la limpieza facilitada de placas vitrocerámicas.

Ventajosamente, las formulaciones para la limpieza de placas vitrocerámicas de la invención comprenden:

- 5 - del 0,01 al 5% en peso de polibetaína (B);
- del 0,1 al 1% en peso de un espesante tal como una goma de xantano;
- del 10 al 60% en peso de un agente abrasivo tal como el carbonato de calcio o la sílice;
- 10 - del 0 al 7% en peso de un disolvente tal como el butildiglicol;
- del 1 al 10% en peso de un agente tensioactivo no iónico; y
- 15 - eventualmente unos agentes de alcalinización o unos secuestrantes.

El pH de la composición está ventajosamente comprendido entre 7 y 12.

20 Como se ha mencionado anteriormente, la composición según la invención puede también ser utilizada en el campo de la limpieza industrial, en particular para la limpieza facilitada de reactores.

Ventajosamente, dichas composiciones comprenden:

- 25 - del 0,02 al 5% en peso de polibetaína (B);
- del 1 al 50% en peso de sales alcalinas (fosfatos, carbonates, silicatos de sodio o potasio);
- del 1 al 30% en peso de una mezcla de agentes tensioactivos, en particular de agentes tensioactivos no iónicos como los alcoholes grasos etoxilados y los agentes tensioactivos aniónicos como el lauril benceno sulfonato;
- 30 - del 0 al 30% en peso de un disolvente como el éster diisobutilo.

El pH de tal composición es generalmente de 8 a 14.

35 Un segundo objeto de la invención consiste en la utilización, en una composición que comprende al menos un agente tensioactivo para la limpieza o el aclarado en medio acuoso o hidroalcohólica de las superficies duras, de al menos una polibetaína (B) tal como se define en las reivindicaciones como agente que permite aportar a dichas superficies unas propiedades antideposición y/o antiadhesión de las suciedades susceptibles de depositarse sobre dichas superficies.

40 Un tercer objeto de la invención consiste en un procedimiento para mejorar las propiedades de las composiciones que comprenden al menos un agente tensioactivo para la limpieza o el aclarado en medio acuoso o hidroalcohólico de las superficies duras, por adición a dichas composiciones de al menos una polibetaína (B) tal como se define en las reivindicaciones.

45 Un cuarto objeto de la invención consiste en un procedimiento para facilitar la limpieza o el aclarado de las superficies duras, por puesta en contacto de dichas superficies con una composición en medio acuoso o hidroalcohólico, que comprende al menos un agente tensioactivo y al menos una polibetaína (B), dicha polibetaína (B) tal como se define en las reivindicaciones.

50 La polibetaína (B) se utiliza o está presente en dicha composición en una cantidad eficaz para aportar a dichas superficies unas propiedades antideposición y/o antiadhesión de las suciedades susceptibles de depositarse sobre dichas superficies.

55 La naturaleza y las cantidades de la polibetaína (B) presente o utilizada en dicha composición, así como los otros aditivos y diferentes modos de aplicación de dicha composición ya se han mencionado anteriormente.

Los ejemplos siguientes son dados a título ilustrativo.

60 Se prepara en laboratorio, según un método de polimerización radicalaria en solución bien conocida por el experto en la técnica, las homopolisulfobetainas siguientes B1 a B8, y las copolisulfobetainas siguientes C1 a C7, cuyos rendimientos se ensayaron en los ejemplos siguientes.

65 B1 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato), "poli(SPE)", de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 35 000 g/mol

## ES 2 626 984 T3

- 5 B2 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 55 000 g/mol
- B3 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 110 000 g/mol
- B4 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 450 000 g/mol
- 10 B5 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 1 200 000 g/mol
- B6 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 1 800 000 g/mol
- 15 B7 Poli(sulfopropil dimetilamonio propil metacrilamida), "poli(SPP)", de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 55 000 g/mol
- B8 Poli(sulfhidroxipropil dimetilamonio propil metacrilamida), "poli(SHPP)", de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 60 000 g/mol
- 20 C1 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato-co-ácido metacrílico), "poli(SPE/AMA) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 50 000 g/mol, que presenta una relación molar SPE/AMA de 95/5
- 25 C2 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato-co-ácido metacrílico) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 50 000 g/mol, que presenta una relación molar SPE/AMA de 85/15
- C3 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato-co-ácido metacrílico) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 50 000 g/mol, que presenta una relación molar SPE/AMA de 66/34
- 30 C4 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato-co-ácido metacrílico) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 50 000 g/mol, que presenta una relación molar SPE/AMA de 60/40
- C5 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato-co-ácido metacrílico) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 50 000 g/mol, que presenta una relación molar SPE/AMA de 49/51
- 35 C6 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato-co-ácido metacrílico) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 50 000 g/mol, que presenta una relación molar SPE/AMA de 40/60
- 40 C7 Poli(propilsulfonato dimetil amonio etil metacrilato-co-ácido metacrílico) de masa molar media en masa ( $M_w$ ) absoluta de 50 000 g/mol, que presenta una relación molar SPE/AMA de 25/75

Las masas molares mencionadas son unas masas molares medias en masa absolutas, medidas por cromatografía de permeación de gel acuoso GPC por difusión de la luz MALLS, según las condiciones siguientes:

- 45 Eluyente: Agua Millipore 18 M $\Omega$ , NO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> 1M, N<sub>3</sub>Na 1/10 000  
Caudal: 1 ml/mn  
Volumen inyectado: 100 $\mu$ l  
Calibración: Ninguna, la masa se establece por MALLS  
Columnas: 2 columnas GPC (SB806MHQ Shodex OH Pack 30cm, 5 $\mu$ m)  
Detectores: Refractómetro: RI Waters 410  
DDL: difusión de luz MALLS (multi-angle laser light scattering) Wyatt, láser He 633nm

Ejemplo preliminar1: propiedades intrínsecas de anti-adherencia de suciedad de los polímeros o copolímeros betaínas B1 a B8 y C1 a C7 (ensayos visuales)

- 50 Los polímeros betaínas B1 a B8 ensayados son respectivamente utilizados en forma de una solución a una concentración de 200 mg/l en una mezcla agua/etanol que contiene un 5% en volumen de etanol (con el fin de facilitar el secado de la solución depositada sobre la superficie a tratar); la solución se lleva a pH 3 por adición de ácido clorhídrico.

- 55 Los rendimientos intrínsecos de los polímeros betaínas B1 a B8 según la invención, son ensayados visualmente y comparados con los obtenidos

\* en ausencia de polímero betaína B1 a B8

\* en presencia de un agente tensioactivo zwitteriónico (ZwSurf) de tipo cocoamidopropilo hidroxisultaína (Mirataine CBS de Rhodia), utilizado en forma de una solución a una concentración de 200 mg/l en una mezcla agua/etanol que contiene 5% en volumen de etanol; la solución se lleva a pH 3 por adición de ácido clorhídrico

5 Ensayo

Se utiliza una placa de cerámica de color negro de dimensiones 25cm x 25cm previamente limpiada con la ayuda de etanol, cuya superficie está dividida en 10 fracciones paralelas iguales F, F', F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 y F8. El protocolo de realización es el siguiente

10

1. tratamiento

\* La primera fracción, F, de la placa se deja tal cual

15

\* sobre el conjunto de la segunda fracción, F', se deposita, con la ayuda de un distribuidor de película, 2,5 mg/m<sup>2</sup> de tensioactivo zwitteriónico (solución en la mezcla agua/etanol, de pH 3)

\* Sobre el conjunto de las fracciones F1 a F8, se deposita, con la ayuda de un distribuidor de película, 2,5 mg/m<sup>2</sup> respectivamente de polímero B1 a B8 (soluciones en la mezcla agua/etanol, de pH 3)

20

2. deposición de suciedad

Se depositan 15 g de suciedades modelo siguiente sobre el conjunto de la placa aclarada y se dejan secarse al aire durante 24 horas.

25

La suciedad modelo, de color blanco, utilizada está constituida de

\* 75% en peso de agua

30

\* 10% en peso de celulosa

\* 7,5% de sales minerales (fosfato de calcio, fosfato de hierro)

\* 5% en peso de colesterol

35

\* 2,5% en peso de aceite alimenticia (oliva, ricino)

1. aclarado

40

La placa ensuciada se aclara después con la ayuda de un litro de agua dura de grifo y se deja secar.

La placa se analiza visualmente por un conjunto de 20 probadores.

Los resultados son anotados de la siguiente manera

45

1: superficie muy sucia

5: superficie limpia

50

El ensayo descrito anteriormente se realiza también sustituyendo los polímeros B1 a B8 por los copolímeros C1 a C7.

El conjunto de los resultados se da a continuación:

Tratamiento con la ayuda de	(Mw) en g/mol	Rendimiento
Nada (referencia)	-	1
ZwSurf	-	2,1
B1 poli(SPE)	35 000	4,9
B2 poli(SPE)	55 500	4,6
B3 poli(SPE)	110 000	4,2
B4 poli(SPE)	450 000	3,9
B5 poli(SPE)	1 200 000	2,2
B6 poli(SPE)	1 800 000	2,1
B7 poli(SPP)	55 000	4,7
B8 Poli(SHPP)	60 000	4,6

C1 poli(SPE/AMA) 95/5	50 000	4,6
C2 poli(SPE/AMA) 85/15	50 000	4,5
C3 poli(SPE/AMA) 66/34	50 000	4,4
C4 poli(SPE/AMA) 60/40	50 000	4,4
C5 poli(SPE/AMA) 49/51	50 000	4,2
C6 poli(SPE/AMA) 40/60	50 000	4,2
C7 poli(SPE/AMA) 25/75	50 000	4,1

5 Se constata que los polímeros betaínas B1 a B8 y C1 a C7 facilitan la retirada de suciedades. Los polímeros B1 a B4, B7 y B8, así como C1 a C7, de Mw inferior a 500 000 g/mol, tienen un gran rendimiento, muy particularmente los de Mw inferior a 150 000 g/mol. La relación molar SPE/AMA de los copolímeros C1 a C7 solo tiene poco impacto en este ensayo.

Ejemplo preliminar 2: propiedades intrínsecas de remanencia (después de 200 aclarados) y de antiadherencia de suciedad de los polímeros betaínas B1, B5, B7, C1, C2, C4 y C6 (ensayos visuales)

10 Los polímeros betaínas B1, B5, B7, C1, C2, C4 y C6 ensayados son utilizados en forma de soluciones a una concentración de 200 mg/l en una mezcla agua/etanol que contiene un 5% en volumen de etanol (con el fin de facilitar el secado de la solución depositada sobre la superficie a tratar); las soluciones son llevadas a pH 3 por adición de ácido clorhídrico.

15 Los rendimientos intrínsecos de los polímeros betaínas B1, B5, B7, C1, C2, C4 y C6, según la invención, son ensayados visualmente y comparados con los obtenidos

\* en ausencia de polímero betaína B1, B5, B7, C1, C2, C4 o C6

20 \* en presencia de un agente tensioactivo zwitteriónico (ZwSurf) de tipo cocoamidopropilo hidroxisulfato (Mirataine CBS de Rhodia), utilizado en forma de una solución a una concentración de 200 mg/l en una mezcla agua/etanol que contiene un 5% en volumen de etanol; la solución se lleva a pH 3 por adición de ácido clorhídrico

### Ensayo

25 Se utiliza una placa de cerámica de color negro de dimensiones 20cm x 20cm, previamente limpiada con la ayuda de etanol, cuya superficie está dividida en 3 fracciones paralelas iguales.

El protocolo de realización es el siguiente

30 1. tratamiento  
\* La primera fracción de la placa se deja tal cual

35 \* sobre el conjunto de la segunda fracción se deposita, con la ayuda de un distribuidor de película, 2,5 mg/m<sup>2</sup> de tensioactivo zwitteriónico (solución en la mezcla agua/etanol, de pH 3)

40 \* Sobre el conjunto de la tercera fracción, se deposita, con la ayuda de un distribuidor de película, 2,5 mg/m<sup>2</sup> de polímero B1, B5, B7, C1, C2, C4 o C6 (solución en la mezcla agua/etanol, de pH 3)

### 2. aclarado

La placa tratada se somete a 200 ciclos de aclarado con la ayuda de 200 x 1 litro de agua

45 3. deposición de suciedad  
Se depositan 15 g de suciedad modelo siguiente sobre el conjunto de la placa aclarada y se deja secar al aire durante 24 horas.

50 La suciedad modelo, de color blanco, utilizada está constituida de

\* un 75% en peso de agua

\* un 10% en peso de celulosa

55 \* un 7,5% de sales minerales (fosfato de calcio, fosfato de hierro)

\* un 5% en peso de colesterol

\* un 2,5% en peso de aceite alimenticia (oliva, ricino)

1. aclarado final

5 La placa sucia se aclara después con la ayuda de un litro de agua dura de grifo y se deja secar al aire durante 30 minutos.

La placa se analiza visualmente por un conjunto de 20 probadores.

10 Los resultados son anotados de la siguiente manera

1: superficie muy sucia

15 5: superficie limpia

Tratamiento con la ayuda de	(Mw) en g/mol	Rendimiento
Nada (referencia)	-	1
ZwSurf	-	1
B1	35 000	4,1
B5	1 200 000	1,9
B7	55 000	4,2
C1 poli(SPE/AMA) 95/5	50 000	3,9
C2 poli(SPE/AMA) 85/15	50 000	3,8
C4 poli(SPE/AMA) 60/40	50 000	2,5
C6 poli(SPE/AMA) 40/60	50 000	1,2

20 Se constata que los polímeros betaínas, muy particularmente los polímeros B1, B7, C1 y C2, al contrario de un simple agente tensioactivo zwitteriónico, se queda en la superficie durante al menos 200 ciclos de aclarado; los polímeros de la invención son sustantivos de la superficie.

Los polímeros no salen al mismo tiempo que la suciedad; sin que esté relacionado con cualquier mecanismo, se supone que el mecanismo de antiadherencia de la suciedad no es "sacrificial".

25 Ejemplo 1: compatibilidad del polímero B1 y del copolímero C1 con los agentes tensioactivos clásicos de detergencia.

Se preparan 4 x 6 soluciones detergentes que contienen respectivamente

30 \* 0 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l y 200 mg/l de polímero B1 o C1

\* 10 g/l y 50 g/l de uno de los tensioactivos siguientes:

35 - no iónico, Rhodasurf ID/060 de Rhodia,

- aniónico LaurylAlquilBenceno Sulfonato (Nansa ex Rhodia),

- catiónico Rhodaquat RP 50 de Rhodia

40 \* y cuyo pH se ajusta a3, mediante la adición de ácido sulfúrico a 0,01 molar.

La transmitancia de las 24 soluciones se mide con la ayuda de un fotómetro. La transmitancia de las 24 soluciones es idéntica y comparable a la de una solución de agua a pH 3.

45 Los polímeros B1 y C1 son por lo tanto compatibles con todos los tipos de tensioactivos habitualmente utilizados en detergencia; por lo tanto, pueden ser formulados en cualquier tipo de formulación del comercio, sin el riesgo de provocar una separación de fase o una inestabilidad en el tiempo.

50 Cada solución acuosa se pulveriza en un cuadro de cerámica negra, después se escurre con un trapo del comercio de celulosa. La suciedad modelo utilizada está constituida de

\* un 75% en peso de agua

\* un 10% en peso de celulosa

55

\* un 5% en peso de colesterol

\* un 2,5% en peso de aceite alimenticio (oliva, ricino)

5 \* un 7,5% de sales minerales (fosfato de calcio, fosfato de hierro)

Se aplica sobre la superficie así preparada y se deja secarse durante 24 horas. Se pulveriza después agua del grifo sobre la superficie.

10 Se evalúa por análisis de imagen, cual es el porcentaje de la suciedad depositada que no se ha quedado en la superficie.

Los resultados obtenidos son dados en la tabla siguiente:

Porcentaje de la suciedad depositada que no se ha quedado en la superficie						
B1	No iónico		Agente tensioactivo Aniónico		Catiónico	
	10g/l	50g/l	10g/l	50g/l	10g/l	50g/l
Mg/l	10g/l	50g/l	10g/l	50g/l	10g/l	50g/l
0	20	15	10	18	20	22
50	60	87	25	27	63	80
100	95	89	55	30	81	82
200	100	99	65	65	90	84
C1	No iónico		Agente tensioactivo Aniónico		Catiónico	
	10g/l	50g/l	10g/l	50g/l	10g/l	50g/l
Mg/l	10g/l	50g/l	10g/l	50g/l	10g/l	50g/l
0	20	15	10	18	20	22
50	60	85	23	25	60	78
100	95	88	53	30	80	79
200	100	100	60	58	88	82

15 Se constata que una composición detergente que contiene el polímero B1 o C1 según la invención facilita la retirada de suciedades de tipo aseo en las cerámicas.

20 El polímero B1 o C1 es particularmente eficaz en presencia de agente tensioactivo no iónico o catiónico, a pH 3.

Ejemplo 2: formulaciones para la limpieza facilitada de los cristales

La tabla siguiente detalla la composición de cuatro formulaciones de limpieza (de las cuales dos comparativas, A y B) utilizadas para la limpieza de los cristales.

Componentes	Formulación			
	A comp. (en peso)	B (en peso)	C (en peso)	D (en peso)
Alcohol isopropílico	7	7	7	7
Alquilpoliglucósido	0	0,3	0	0,3
Dodecibenceno sulfonato de sodio	0,4	0	0,4	0
Hidróxido de amonio	0,3	0,3	0,3	0,3
Monometiléter de di-propilenglicol	3	3	3	3
Polímero B2	0	0	0,05	0,05
Agua	csp 100	csp 100	csp 100	csp 100
PH de la fórmula	7	7	7	7
Aspecto inmediato	5	5	5	5
Aspecto al final de				
1 semana	4	4	5	5
2 semanas	3	4	5	5
4 semanas	2	3	5	5
6 semanas	1	3	5	4
8 semanas	1	2	4	4

Se tratan cuatro cristales exteriores de 1 m<sup>2</sup> situados al lado el uno del otro de la siguiente manera, con respectivamente las formulaciones A, B, C y D.

30 Cada formulación se pulveriza sobre el cristal respectivo a razón de 5 ml por m<sup>2</sup> de superficie, después se escurre directamente con un trapo de celulosa del comercio.

Después del tratamiento, se anota en el tiempo el aspecto del cristal expuesto a las intemperies durante 8 semanas.

5 Un panel de observador anota en una escala de 1 a 5 la limpieza de los cristales (trazas eventuales, brillo, residuos carbonados).

Una nota de 1 corresponde a un cristal muy sucio, 5 corresponde al aspecto inicial, justo después de la limpieza.

10 Este ensayo demuestra claramente que la polibetaína B2 aporta una limpieza anti-suciedad remanente sobre al menos 6 semanas.

Ejemplo 3: formulaciones de limpieza para suelos de linóleo

Las formulaciones ensayadas aparecen en la tabla siguiente:

15

Componentes	Formulaciones	
	A (en peso)	B (en peso)
Alquiléter sulfato (2EO)	7	7
Alquilpoliglucósido	3	3
Glicol éter	1	1
Citrato	1	1
Polímero B7	0	1
Agua	csp 100	csp 100
Tiempo de secado	180 segundos	120 segundos

Las formulaciones A y B son diluidas antes de la utilización, a razón de 10 g de formulación en 1 litro de agua. Una mitad de suelo se trata con la formulación A y la otra se trata con la formulación B con aditivo.

20 El suelo es de linóleo.

El usuario anota a que velocidad el suelo se vuelve seco pasando la mano sobre éste.

25 El ejemplo A se da a título comparativo. Los resultados de velocidad de secado de las fórmulas A y B muestran que el polímero aporta en la fórmula una clara mejora de la velocidad de secado para el consumidor.

Con la formulación con aditivo, el tiempo de secado se reduce aproximadamente un 30%. El usuario constata también que el polímero B7 aporta unas propiedades de brillo durante el secado.

30 Por otro lado, la parte del suelo tratada con la formulación B es claramente menos deslizante que la parte tratada con la formulación A, confiriendo así a la superficie tratada unas propiedades anti-deslizantes.

Después de dos semanas de utilización, se pide al operario limpiar el suelo con la formulación A.

35 Parece que la retirada de las suciedades de tipo hollín y negro de carbón se facilita en la parte del suelo que ha sido tratada previamente con la formulación B. Así, el polímero B7 confiere a las superficies tratadas unas propiedades anti-adhesión de suciedad.

Ejemplo 4: fórmulas detergentes para lavavajilla

40 Se colocan unos vasos en un lavavajilla y la fórmula detergente en polvo, cuya composición se da en la tabla siguiente, se coloca en el depósito previsto para este fin, con una dosificación de 32 g.

45 Ningún líquido de aclarado se utiliza en este ensayo.

Estos vasos son lavados con el programa "normal" que da una temperatura de lavado máximo de de 65 °C.

50 Durante el ciclo de lavado, se introduce simultáneamente en el lavavajilla un recipiente abierto que contiene una mezcla de huevo, de aceite, de crema, de queso y de ketchup.

Al final del lavado, el lavavajilla se mantiene cerrado durante 3 horas.

55 Se mide, después del ciclo de lavado, el rendimiento de la composición detergente en término de anti-redeposición de suciedades sobre la superficie del vidrio (dando lugar a una deposición/velo blanco), así como la hidrofilia de las superficies así tratadas.

Para hacer esto, se pulveriza sobre el vidrio una solución de agua y se evalúa visualmente el tiempo que utiliza la película de agua a drenar (a fluir de manera homogénea) o a quedarse en la superficie.

Constituyentes	Formulación			
	A (en peso)	B (en peso)	D (en peso)	E (en peso)
Tripolifosfato de sodio	0	45	0	45
Carbonato de sodio	30	20	30	20
Disilicato de sodio	15	10	15	10
Citrato de sodio	20	0	20	0
Sulfato de sodio	12	8	14	10
SOKALAN CP5 de BASF (copolímero de acrilato y de maleato de sodio)	6	0	6	0
Acusol 587 D	2	2	2	2
Plurafac LF 403	2	2	2	2
Sistema de blanqueamiento (perborato, 1H <sub>2</sub> O+ TAED**)	10	10	10	10
Otros aditivos (enzimas, perfume, etc.)	3	3	3	3
Polímero B1, B7 o C3	2	2	0	0
PH	10,5	10,4	10,5	10,4
Aspecto "sucio"				
- Sin polímero			2	3
- con B1	4,5	5		
- con B7	4,2	4,4		
- con C3	4	4,5		
Drenaje del agua sobre la superficie	Sí	Sí	Sí	No
** tetraacétil-etilendiamina				

5 Por otro lado, se evalúa, después del lavado, el aspecto de los vidrios.

La anotación "1" corresponde a un vaso muy sucio.

La anotación "5" corresponde a un vaso "limpio".

10 Los resultados muestran que, durante el ciclo de lavado, el polímero B1 o B7 o el copolímero C3 pone las partículas de suciedad en suspensión e impide su deposición sobre la superficie.

Ejemplo 5: fórmulas detergentes para lavavajillas

15 Se realizan dos ensayos comparativos entre dos formulaciones de limpieza del comercio para lavavajilla (formulaciones D y E) y dos formulaciones similares (A y B) que contienen el polímero B1 o C3.

20 La composición de las formulaciones A, B, D, y E se da en la tabla del ejemplo 4 anterior

1º ensayo comparativo

Se dispone de 4 lavavajillas.

25 Se coloca en cada uno una bandeja de vidrio de tipo Pyrex® y respectivamente 22g de una formulación detergente seleccionada entre las formulaciones A, B, D, y E.

Las bandejas son prelavadas con el programa "normal" a 55°C.

30 Las bandejas P así tratadas son denominados de la siguiente manera:

P<sub>A</sub> tratada con la formulación A

P<sub>B</sub> tratada con la formulación B

35 P<sub>D</sub> tratada con la formulación D

P<sub>E</sub> tratada con la formulación E

40 Después, se hace cocer en cada una de las bandejas una preparación de tipo "gratinado". Después de vaciar su contenido, las bandejas P<sub>A</sub> y P<sub>D</sub> son lavadas (1 bandeja por lavavajilla) durante 3 ciclos consecutivos, con la ayuda de la formulación D (sin polibetaina)



Después de vaciar su contenido, las bandejas P<sub>B</sub> y P<sub>E</sub> son lavadas (1 bandeja por lavavajilla) durante 3 ciclos consecutivos, con la ayuda de la formulación E (sin polibetaína)

5 Después del lavado, las bandejas son sacadas de los lavavajillas y se comparan sus aspectos.

Retirada de las suciedades (%)	Formulación			
	A (en peso)	B (en peso)	D (en peso)	E (en peso)
Sin polibetaína			67	72
Con B1	79	81		
Con C3	75	78		

Se constata que las suciedades adhieren menos a las bandejas prelavadas con las formulaciones A o B.

10 2º ensayo comparativo

Se dispone de 4 lavavajillas.

15 Se coloca en cada uno un lote de platos y respectivamente 22g de una formulación detergente seleccionada entre las formulaciones A, B, D, y E.

Los lotes son prelavados con el programa “normal” a 55°C.

20 Los lotes L así tratados son denominados de la siguiente manera:

L<sub>A</sub> tratado con la formulación A

L<sub>B</sub> tratado con la formulación B

25 L<sub>D</sub> tratado con la formulación D

L<sub>E</sub> tratado con la formulación E

30 Se deposita en los 4 lotes de platos prelavados una suciedad modelo que contiene huevo, carne de buey, grasa vegetal y proteínas. Se deja secar durante 1 hora a 60°C.

Los lotes L<sub>A</sub> y L<sub>D</sub> son lavados (1 lote por lavavajillas) durante 3 ciclos consecutivos, con la ayuda de la formulación D (sin polibetaína).

35 Los lotes L<sub>B</sub> y L<sub>E</sub> son lavados (1 lote por lavavajillas) durante 3 ciclos consecutivos, con la ayuda de la formulación E (sin polibetaína).

Después del lavado, los lotes de platos son sacados de los lavavajillas y se comparan sus aspectos.

Retirada de las suciedades (%)	Formulación			
	A (en peso)	B (en peso)	D (en peso)	E (en peso)
Sin polibetaína			55	65
Con B1	64	79		
Con C3	61	78		

40 Los polímeros B1 y C3 mejoran por lo tanto la capacidad de las formulaciones para impedir la adhesión de las suciedades en lavavajillas.

45 Ejemplo 6: anti-redeposición de fosfatos y carbonato de calcio sobre los artículos lavados en lavavajilla.

El polímero B1 o el copolímero C3 se introduce en una formulación de lavavajilla que contiene o que no contiene tripolifosfato de sodio.

50 Se obliga el “filming” (formación de una película blanca por deposición de sales minerales de calcio sobre la superficie) mediante la adición de 2 gramos de ortofosfato (NaHPO<sub>4</sub>) en cada principio de ciclo en el lavavajillas.

Se mide el número de ciclos de lavado (con un agua a 35°TH) necesarios a la aparición de una película blanca sobre los vasos.

Constituyentes	Formulación			
	A (en peso)	B (en peso)	D (en peso)	E (en peso)
Tripolifosfato de sodio	0	45	0	45
Carbonato de sodio	30	20	30	20
Disilicato de sodio	15	10	15	10
Citrato de sodio	20	0	20	0
Sulfato de sodio	12	8	14	10
SOKALAN CP5 de BASF (copolímero de acrilato y de maleato de sodio)	6	0	6	0
Plurafac LF 403	2	2	2	2
Sistema de blanqueamiento (perborato, 1 H <sub>2</sub> O + TAED**)	10	10	10	10
Otros aditivos (enzimas, perfume, etc.)	3	3	3	3
Polímero B1 o C3	3	3	0	0
PH	10,5	10,4	10,5	10,4
Número de ciclos				
- sin polímero			4	3
- con B1	>10	9		
- con C3	>10	8		

\*\* etilen diamina tetraacetato

Estos resultados muestran que el polímero B1 o C3 impide (inhibe) la deposición de fosfato y carbonato de calcio sobre la vajilla.

5 Este tipo de polímero está recomendado para una utilización en composiciones para lavavajillas de tipo 2 en 1 (de limpieza y de aclarado) o incluso de tipo 3 en 1 (suavizantes, de limpieza y de aclarado).

Ejemplo 7: fórmulas de aclarado para lavavajillas

10 Se repite la operación de lavado descrita en el ejemplo 6 con la formulación D (sin tripolifosfato de sodio y sin polímero B1).

15 Esta operación está seguida de una etapa de aclarado realizada con las formulaciones F1 a F3 de aclarado dadas en la tabla siguiente.

Constituyentes	Formulación		
	F1 En peso	F2 En peso	F3 en peso
Tensioactivo no iónico C13-3OP-7OE (alcohol graso lineal OE/OP)	12	6	0
Ácido cítrico	3	3	3
Polímero B3	0	1	2
Agua	csp a 100	csp a 100	csp a 100
PH	5	5	5
Ángulo de contacto	25	20	15

20 Los resultados de ángulo de contacto obtenidos sobre las fórmulas F2 y F3 muestran que el polímero B3 aporta en la fórmula una hidrofiliación de la superficie de vidrio en lavavajilla, que no se encuentra con la formulación F1.

El polímero de la invención permite ventajosamente sustituir la cantidad de tensioactivo no iónico por un polímero que aporta a los utensilios tratados unas propiedades de brillo (en particular sobre los vasos).

Ejemplo 8: formulación de lavado de vajilla a mano

25 Se realizan dos ensayos comparativos entre dos formulaciones de limpieza de lavavajillas de mano del comercio (formulaciones A y C) y dos formulaciones (B y D) que contienen el polímero B2.

Constituyentes	Formulación			
	A en peso%	B en peso%	C en peso%	D en peso%
Alquil sulfonato de sodio (C14)	20	20	13	13
Alquil éter sulfato	5	5	0	0
Alquilamidobetaina	2	2	1	1
Alquilpoliglucósido	0	0	3,2	3,2
Xileno sulfonato	3,2	3,2	1,6	1,6

## ES 2 626 984 T3

Polímero B2	0	4	0	3
Agua	csp a 100	csp a 100	csp a 100	csp a 100
PH	7	7	7	7

### 1° ensayo comparativo

5 Se prelava en un primer fregadero, a mano, una bandeja de cristal de tipo Pyrex® P<sub>A</sub> con la formulación A, diluida 1000 veces en agua.

De la misma manera, se prelava en un segundo fregadero, a mano, una bandeja de cristal de tipo Pyrex® P<sub>B</sub> con la formulación B (que comprende el polímero betaína B2), diluida 1000 veces en agua.

10 Las bandejas así tratadas por las formulaciones A y B son después secadas al aire libre. Se cuece en cada una de las bandejas, durante una hora a 180°C, una preparación de tipo “gratinado”. Después se vacían de su contenido.

15 Se deja remojar durante 1 hora la bandeja P<sub>A</sub> en un primer fregadero lleno con la formulación A (sin polibetaína) diluida mil veces en agua.

Se deja remojar durante 1 hora la bandeja P<sub>B</sub> en un segundo en un segundo fregadero lleno con la formulación A (sin polibetaína) diluida mil veces en agua.

20 Después de una hora de remojo, las bandejas son sacadas de los fregaderos y se comparan sus aspectos.

Se constata que la suciedad se adhiere mucho menos a la bandeja P<sub>B</sub> pretratada con la formulación B que en la bandeja P<sub>A</sub>.

### 2° ensayo comparativo

25 Se ensucian dos lotes de 30 platos, cada uno con una suciedad modelo que contiene huevo, carne de buey, grasa vegetal y proteínas. Se deja secar durante 1 hora a 60°C.

30 Se lava el primer lote de 30 platos (denominado “Lote C”) con la formulación C (sin polibetaína) en 2 litros de agua de grifo; se cuentan el número de platos del Lote C que pueden ser limpiados; la cantidad contada es de 15 platos.

35 Se lava el segundo lote de 30 platos (denominado “Lote D”) con la formulación D (con polibetaína) en 2 litros de agua de grifo; se cuentan el número de platos del Lote D que pueden ser limpiados; la cantidad contada es de 22 platos.

El polímero B2 mejora por lo tanto la capacidad limpiadora de las formulaciones para el lavado de la vajilla a mano.

### Ejemplo 9: formulaciones de limpieza para baño

40 Las formulaciones utilizadas son dadas en la tabla siguiente:

Constituyentes	Formulación	
	A en peso	B en peso
Alquil sulfonato de sodio (C12)	3	3
Alcohol graso etoxilado C12 - 6 EO	5	5
Etanol	4	4
Polímero B2	0	0,5
Agua	csp a 100	csp a 100
PH	7	7
Rendimiento		
Bañera	6 días	10 días
Azulejos de pared	4 días	8 días

45 Se pulveriza la formulación A (sin polibetaína) sobre la mitad de la superficie interior de una bañera de poliéster reforzada por fibras de vidrio, y sobre la mitad de una superficie mural de azulejos.

Se pulveriza la formulación B (con polibetaína) sobre la otra mitad de la superficie interior de la bañera de poliéster reforzada por fibras de vidrio, y sobre la otra mitad de la superficie mural de azulejos.

50 Las superficies se aclaran después con agua de grifo.

Se pide entonces al usuario anotar después de cuantos días de utilización de la bañera, siente la necesidad de limpiar las “marcas blancas” que aparecen sobre los azulejos de la pared o sobre la bañera.

5 Se constata un efecto significativo de la adición de polibetaína para prevenir la aparición de manchas sobre unas superficies pretratadas.

Ejemplo 10: tratamiento de taza de inodoro

10 Se añaden 0,05 partes en peso de polibetaína B1, B7, B8 o C1 a 100 partes en peso de una formulación comercial de limpiador para taza de inodoro, a base de

\* agentes tensioactivos no iónicos 0,5% en peso

15 \* agentes tensioactivos aniónicos 0,5% en peso

\* ácido cítrico 8% en peso

\* agua 91% en peso

20 La mitad de la superficie de la taza se trata con la ayuda de la formulación comercial, la otra mitad se trata con la ayuda de la formulación comercial adicionada de polibetaína.

La taza se aclara con la ayuda del flujo de agua de la cadena.

25 La suciedad modelo del ejemplo preliminar 1 se deposita sobre el conjunto de la taza con la ayuda de un cepillo flexible y se deja secar durante 20 minutos antes de un nuevo flujo de agua de la cadena.

Esta etapa de deposición de suciedad/secado/flujo de agua de cadena (“ciclo”) se repite; se anota el número de ciclos al final del cual se observa un fenómeno de acumulación de suciedad (“soil build-up”).

30 Los resultados obtenidos son los siguientes:

Formulación	Número de ciclos antes de “soil build-up”
Comercial	3
Comercial + polibetaína B1	19
Comercial + polibetaína B7	18
Comercial + polibetaína B8	17
Comercial + polibetaína C1	17

35 El polímero de la invención mejora por lo tanto la retirada y la antiadhesión de las suciedades sobre las tazas de inodoros.

Ejemplo 11: composición para el tratamiento remanente de carrocería de coche

40 El polímero B7 de la invención se impregna sobre carbonato de sodio, y se preparan las dos formulaciones siguientes:

Componentes	Formulación	Formulación
STPP	60	60
Carbonato de sodio	35	35
Tensioactivo no iónico (Rhodoclean MSC)	2	2
Polímero B7	0	3

45 Después, el polvo se diluye 200 veces (es decir 10 g de polvo se disuelven en 2l de agua) antes de ser aplicada sobre el coche con la ayuda de un chorro de alta presión de tipo Karcher. Se trata la mitad del coche con la formulación de referencia y la otra mitad con la formulación adicionada de polímero B7.

Después del lavado, el aspecto de los dos lados del coche es similar. Después de 1 mes de utilización, se aclara el coche con agua sin detergente. Se compara entonces el aspecto tratado y no tratado. Parece claramente que la película de polvo se ha quitado del lado de la parte tratada con el polímero de la invención.

50 Ejemplo 12: Limpieza mejorada de las superficies de cocina

Preparación de la suciedad

- 60 g de aceite de girasol

- 10 g de aceite de oliva, y

5 - 20 g de pigmentos de óxido de hierro

Se mezcla bajo agitación en un vaso de precipitado de plástico a temperatura ambiente durante 30 minutos.

10 En otro vaso de precipitado, se preparan un agente reticulante mediante la mezcla de 45 g de isooctano y de 1 g de nافتenato de cobalto durante 30 minutos

La suciedad final que se aplicará sobre la superficie se obtiene vertiendo 20,0 g del agente reticulante en los 90 g de suciedad. La mezcla se agita durante 5 horas a temperatura ambiente antes de la aplicación.

15 Materiales

Se utilizan varias series de 8 cuadros de Formica® blanco, cada uno de 5cmx5cm de lado y de 1,3 cm de grosor. Cada cuadro se limpia previamente con 0,1 ml de etanol y se deja secar durante al menos 30 minutos.

20 Formulación de pretratamiento y método de pretratamiento

Se prepara una solución que comprende un 0,4% de polímero B7, un 0,5% de tensioactivo catiónico, un 4% de etilenglicol monobutil éter, un 5% de isopropanol, y un 1% de trimetilamina.

25 Se pulveriza 0,1ml de solución de pretratamiento sobre la superficie de cada cuadro a evaluar; se deja secarse a temperatura ambiente durante 5 minutos. Se pasa una esponja humidificada con agua tres veces sobre cada superficie, a fin de asegurar la homogeneidad del pretratamiento.

Los cuadros se dejan después secar durante 3 horas.

30

Formulación de limpieza final

Se prepara una formulación que comprende un 0,5% de tensioactivo catiónico, un 4% de etilenglicol monobutil éter, un 5% de isopropanol, y un 1% de trimetilamina.

35

Equipamiento

*“Rascador”*

40 Se trata de un guía en el que los 8 cuadros de cada serie son alineados horizontalmente.

Los cuatro cuadros del centro son enumerados 3, 4, 5 y 6; los cuadros colocados en extremos son enumerados 1 y 2 por un lado y 7 y 8 por otro lado.

45 Se coloca una barra de metal por encima de los cuadros a fin de permitir el paso de una esponja de celulosa cortada a la dimensión de 4cmx4cm, de un lado al otro de los cuadros; la esponja es susceptible de ser aplicada sobre los cuadros a una presión constante con la ayuda de un tornillo, y desplazarse de un lado al otro de los cuadros 1 a 8, a lo largo del guía.

50 *Rodillo de pintura*

Para aplicar la suciedad sobre los cuadros.

Ensayo

55

1) prelimpieza

cada uno de los 8 cuadros está previamente limpiado con 0,1 ml de etanol y dejado secar durante al menos 30 minutos.

60

2) pretratamiento

cuatro de los 8 cuadros son después pretratados según el método dado anteriormente

65 3) alineación en el rascador

los 8 cuadros son alineados en el rascador, estando los cuatro cuadros pretratados (enumerados 3, 4, 5 y 6) situados en el centro del rascador, siendo los cuadros no pretratados (enumerados 1 y 2 por un lado y 7 y 8 por otro lado) situados en los extremos y sirviendo sólo para evitar unos "efectos de borde".

5 4) deposición de la suciedad.

*Deposición de una suciedad "ligera"*

10 Se aplica una gota de suciedad sobre los cuadros 3 y 5; esta suciedad se reparte después equitativamente sobre los cuadros 3 a 6 por paso del rodillo de pintura.

Los 8 cuadros son después dispuestos en un horno a 250°C y 50% de humedad relativa durante 24 horas

15 *Deposición de una suciedad "difícil"*

Se aplica una gota de suciedad sobre los cuadros 3 y 5; esta suciedad se reparte después equitativamente sobre los cuadros 3 a 6 por paso del rodillo de pintura.

20 Se aplica una gota de suciedad sobre los cuadros 4 y 6; esta suciedad se reparte después equitativamente sobre los cuadros 3 a 6 por paso del rodillo de pintura.

Los 8 cuadros son después colocados en un horno a 250°C y 50% de humedad relativa durante 24 horas

25 5) limpieza final

Se aplican 0,1 ml x 2 de formulación de limpieza final en dos veces con la ayuda de la esponja de celulosa sobre los cuadros 3 a 6 pretratados.

30 La esponja de celulosa se desplaza después de un lado al otro de los cuadros 1 a 8, a lo largo del guía. Se cuenta 1 paso de esponja cuando esta se pasa del cuadro 1 al cuadro 8, o viceversa.

Se realiza 5 ida y vuelta (10 pasos).

35 Se evalúa después visualmente la retirada de las suciedades:

Una anotación de:

\* 0 corresponde a ninguna retirada de suciedad

40 \* 5 corresponde a una retirada total.

Se repite el ensayo 3 veces cambiando los cuadros a evaluar (los enumerados de 3 a 6).

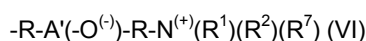
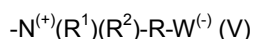
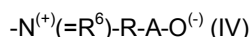
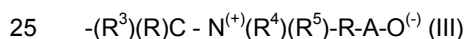
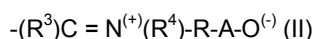
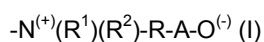
45 Las notas medias obtenidas son las siguientes: para la referencia (es decir cuadros tratados únicamente con la formulación que no contiene el polímero B7)

Formulación	Suciedad ligera	Suciedad "difícil"
Referencia	1,3	0
Polímero B7	3,5	2

## REIVINDICACIONES

1. Composición para la limpieza o el aclarado en medio acuoso o hidroalcohólico de las superficies duras, que comprende al menos un agente tensioactivo, al menos una polibetaína (B), estando la relación ponderal polibetaína (B) / agente(s) tensioactivo(s) comprendida entre 1/1 y 1/1000, estando dicha polibetaína (B) caracterizada por que:

- presenta unas funciones betaínas llevadas por unos grupos colgantes
- lleva, en un intervalo de pH que va de 1 a 14, una carga global aniónica permanente y una carga global catiónica permanente, llevando cada unidad unitaria betaína tanta(s) carga(s) aniónica(s) permanente(s) como carga(s) catiónica(s) permanente(s),
- aportándose la carga catiónica permanente por uno o más cationes onio o inio de la familia del fósforo de azufre, o del nitrógeno,
- representándose las funciones betaína, en el caso de los cationes de la familia del nitrógeno por las fórmulas (I) a (V) que presentan una carga catiónica en el centro de la función y una carga aniónica en el extremo de la función y de fórmula (VI) que presenta una carga aniónica en el centro de la función y una carga catiónica en el extremo de la función, siguientes:



➤ fórmulas (I) a (IV) en las que,

- los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^5$ , semejantes o diferentes, representan un radical alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono

- los símbolos  $R^3$  y  $R^4$  representan unos radicales hidrocarbonados que forman, con el átomo de nitrógeno, un heterociclo nitrogenado que comprende eventualmente uno o varios otros heteroátomos, de nitrógeno en particular

- el símbolo  $R^6$  representa un radical hidrocarbonado que forma, con el átomo de nitrógeno, un heterociclo nitrogenado, saturado o insaturado, que comprende eventualmente uno o varios otros heteroátomos, de nitrógeno en particular

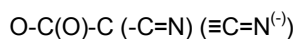
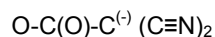
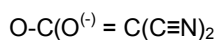
- el símbolo R representa un radical alquileo lineal o ramificado que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, o un radical bencileno

- el símbolo A representa  $S(=O)(=O)$ ,  $OP(=O)(=O)$ ,  $OP(=O)(OR')$ ,  $P(=O)(OR')$  o  $P(=O)(R')$ , en los que R' representa un radical alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono o un radical fenilo

➤ fórmula (V) en la que

- los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$  y R tienen la definición dada anteriormente

- el símbolo W representa una función etenolato de fórmula



➤ fórmula (VI) en la que

- los símbolos  $R^1$  y  $R^2$ , tienen la definición dada anteriormente

- el símbolo  $R^7$ , semejante o diferente de  $R^1$  o  $R^2$ , representa un radical alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono

5

- el símbolo  $A'$  representa  $-O-P(=O)-O-$

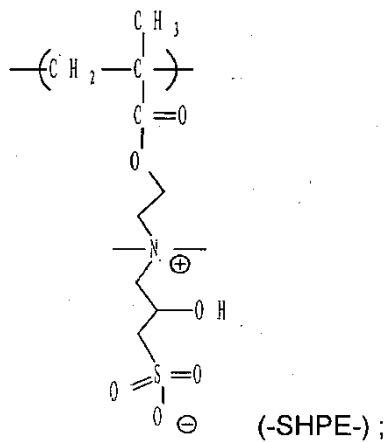
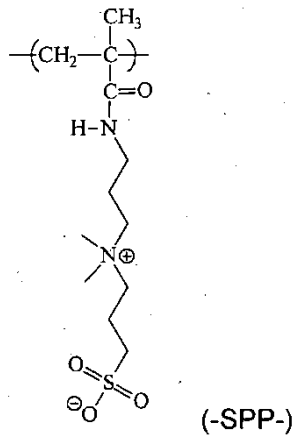
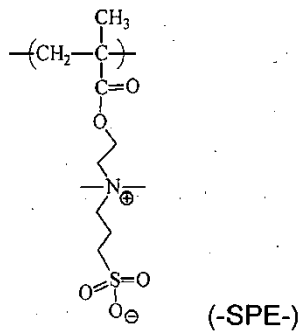
• y presenta una masa molar media en masa absoluta ( $M_w$ ) allan de 5 000 a 3 000 000 g/mol, preferentemente de 8 000 a 1 000 000 g/mol, muy particularmente entre 10 000 y 500 000 g/mol,

10

caracterizada por que la polibetaína (B) se selecciona entre

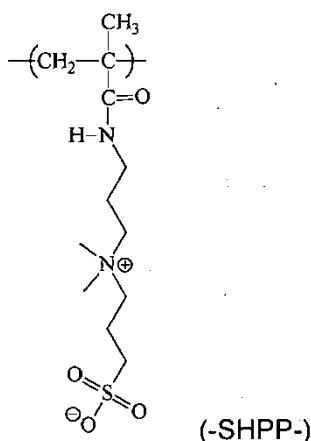
• los homopolímeros formados de unidades betainas seleccionadas entre las de fórmulas (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) y (-SHPP-) siguientes

15

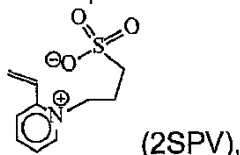


20





- los homopolímeros de sulfobetaina derivada de 2-vinilpiridina de fórmula



- 5
- los copolímeros formados de unidades betaínas de las cuales al menos dos son diferentes y seleccionadas entre las de fórmulas (-SPE-), (-SPP-), (SHPE-) y (SHPP) anteriores
  - los copolímeros formados de unidades betaínas semejantes o diferentes, seleccionadas entre las de fórmulas (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) y (-SHPP-) anteriores, de unidades ácido metacrílico, representando la cantidad de unidades ácido metacrílico menos del 50% molar, preferentemente menos del 30% molar de dichos copolímeros, con dicha polibetaína (B) que contiene menos del 50% en peso de unidades monoméricas no iónicas, no-ionógenas, aniónicas o potencialmente aniónicas al pH de la composición o al pH de utilización de la composición.
- 10
- 15 2. Composición según la reivindicación 1), caracterizada por que la polibetaína (B) contiene menos del 30% molar de unidades monómeros no iónicos, non-ionógenos, aniónicos o potencialmente aniónicos al pH de la composición o al pH de utilización de la composición.
- 20 3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 2), caracterizada por que la polibetaína (B) no contiene unidades monoméricas diferentes de las unidades betaínas que llevan tanta(s) carga(s) aniónica(s) permanente(s) como carga(s) catiónica(s) permanente(s) a un pH que va de 1 a 14, o bien menos del 50% molar, preferentemente menos del 30% molar de unidades diferentes potencialmente aniónicas.
- 25 4. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la polibetaína (B) se selecciona entre los homopolímeros o copolímeros formados de o que comprenden unas unidades betaínas seleccionadas entre las de fórmulas (-SPE-), (-SPP-), (SHPE-) y (-SHPP-) que presentan una masa molar media en masa absoluta ( $M_w$ ) que va de 10 000 a 150 000 g/mol.
- 30 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la polibetaína (B) representa del 0,001 al 10% del peso de dicha composición.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los agentes tensioactivos representan del 0,005 al 60%, preferentemente del 0,5 al 40% del peso de dicha composición.
- 35 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además al menos un aditivo seleccionado entre los agentes quelantes, los agentes secuestrantes o anti-incrustaciones, los adyuvantes de detergente minerales ("builders"), los agentes de blanqueamiento, las cargas, los catalizadores de blanqueamiento, los agentes que influyen sobre el pH, los polímeros susceptibles de controlar la viscosidad de la mezcla y/o la estabilidad de las espumas, los agentes hidrótopos, los agentes hidratantes o humectantes, los biocidas o desinfectantes, los disolventes con actividad limpiadora o desengrasante, los limpiadores industriales, los disolventes orgánicos hidrosolubles poco limpiadores, los codisolventes, los agentes antiespumas, los abrasivos, las enzimas, los perfumes, los colorantes, los agentes inhibidores de corrosión de los metales.
- 40 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por que presenta un pH de al menos 7,5 y comprende del 0,001 al 5%, preferentemente del 0,005 al 2% en peso de polibetaína (B).
- 45

- 5 9. Composición según la reivindicación 8), caracterizada por que comprende además al menos un aditivo seleccionado entre los agentes secuestrantes o anti-incrustaciones, los biocidas o desinfectantes, los agentes tensioactivos, los agentes reguladores de pH, el agua, los disolventes orgánicos limpiadores o desengrasantes, los codisolventes, los disolventes orgánicos hidrosolubles poco limpiadores, los agentes de blanqueamientos y los perfumes.
- 10 10. Composición según la reivindicación 8) o 9), caracterizada por que se destina a la limpieza de las cocinas, y por que comprende:
- 15 • del 0,001 al 1% en peso de polibetaína (B)
- del 1 al 10% en peso de disolvente hidrosoluble, en particular el isopropanol
- 15 • del 1 al 5% en peso de disolvente limpiador o desengrasante, en particular el butoxipropanol
- del 0,1 al 2% en peso de monoetanolamina
- del 0 al 5% en peso de al menos un agente tensioactivo no catiónico, preferentemente anfótero o no iónico,
- 20 • del 0 al 1% en peso de al menos un agente tensioactivo catiónico con propiedad desinfectante (en particular una mezcla de cloruro de n-alkil dimetil etilbencil amonio y de cloruro de n-alkil dimetil bencil amonio) representando la cantidad total de agente(s) tensioactivo(s) del 1 al 50% en peso
- 25 • del 0 al 2% en peso de un diácido carboxílico como agente anti-incrustaciones
- del 0 al 5% de un agente de blanqueamiento
- y del 70 al 98% en peso de agua.
- 30 y por que presenta un pH preferentemente de 7,5 a 13, preferentemente de 8 a 12.
- 35 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por que presenta un pH inferior a 5 y por que comprende un agente ácido mineral u orgánico y del 0,001 al 5%, preferentemente del 0,01 al 2% de su peso de polibetaína (B).
- 40 12. Composición según la reivindicación 11), caracterizada por que comprende además al menos un aditivo seleccionado entre los agentes tensioactivos no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o aniónicos o sus mezclas, los biocidas o desinfectantes catiónicos, los agentes espesantes, los agentes de blanqueamiento, el agua, los disolventes, los perfumes, los abrasivos.
- 45 13. Composición según la reivindicación 11) o 12), caracterizada por que está destinada a la limpieza de tazas de inodoros, por que comprende:
- 45 • del 0,05 al 5%, preferentemente del 0,01 al 2%, en peso de polibetaína (B)
- del 0,1 a aproximadamente el 40%, y preferentemente entre el 0,5 y aproximadamente el 15%, en peso de al menos un agente ácido limpiador
- 50 • del 0,5 al 10% en peso de al menos un agente tensioactivo, preferentemente aniónico o no iónico
- eventualmente del 0,1 al 2% en peso de al menos un agente tensioactivo catiónico con propiedad desinfectante, preferentemente una mezcla de cloruro de n-alkil dimetil etilbencil amonio y de cloruro de n-alkil dimetil bencil amonio
- 55 • eventualmente del 0,1 al 3% en peso de al menos un agente espesante, una goma preferentemente, muy particularmente una goma de xantano o un succinoglicano
- eventualmente del 1 al 10% en peso de al menos un agente de blanqueamiento
- 60 • eventualmente un conservante, un colorante, un perfume o un abrasivo
- y del 50 al 95% en peso de agua,
- 65 y por que presenta un pH de 0,5 a 4, preferentemente de 1 a 4.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por que está destinada a la limpieza de los cristales, por que comprende:

- 5 • del 0,001 al 10%, preferentemente del 0,005 al 3% en peso de al menos una polibetaína (B)
- del 0,005 al 20%, preferentemente del 0,5 al 10% en peso de al menos un agente tensioactivo no iónico y/o aniónico
- 10 • del 0 al 10%, preferentemente del 0,5 al 5% en peso de al menos un agente tensioactivo anfótero
- agua
- del 0 al 30%, preferentemente del 0,5 al 15% en peso de al menos un disolvente, preferentemente un alcohol
- 15 y por que presenta un pH de 6 a 11.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 9), caracterizada por que está destinada al lavado de la vajilla en lavavajillas, por que comprende:

- 20 • del 0,01 al 5%, ventajosamente del 0,1 al 3% en peso de al menos una polibetaína (B)
- del 0,2 al 10%, ventajosamente del 0,5 al 5% en peso de al menos un agente tensioactivo preferentemente no iónico y eventualmente
- 25 • hasta el 90% en peso de al menos un adyuvante de detergencia ("builder")
- hasta el 10%, preferentemente del 1 al 10%, muy particularmente del 2 al 8% en peso de al menos un agente auxiliar de limpieza, un copolímero de ácido acrílico y de ácido metil propano sulfónico preferentemente
- 30 • hasta el 30% en peso de al menos un agente de blanqueamiento, preferentemente perborato o percarbonato, asociado o no a un activador de blanqueamiento
- hasta el 50% en peso de al menos una carga, preferentemente sulfato de sodio o cloruro de sodio
- 35 y por que presenta un pH de 8 a 13.

16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por que está destinada al aclarado de la vajilla en lavavajillas, por que comprende:

- 40 • del 0,02 al 10%, preferentemente del 0,1 al 5% en peso de al menos una polibetaína (B)
- del 0,1 al 20%, ventajosamente del 0,2 al 15% en peso de al menos un agente tensioactivo preferentemente no iónico
- 45 • del 0 al 10%, ventajosamente del 0,5 al 5% en peso de al menos un ácido orgánico secuestrante de calcio, preferentemente del ácido cítrico
- del 0 al 15%, ventajosamente del 0,5 al 10% en peso de al menos un agente auxiliar de detergencia, preferentemente un copolímero de ácido acrílico y de anhídrido maleico y los homopolímeros de ácido acrílico y por
- 50 que presenta un pH de 4 a 7.

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por que está destinada al lavado de la vajilla a mano, por que comprende:

- 55 • del 0,1 al 10% en peso de al menos una polibetaína (B)
- del 3 al 50%, ventajosamente del 10 al 40% en peso de al menos un agente tensioactivo preferentemente aniónico y eventualmente
- 60 • al menos un agente tensioactivo no iónico
- al menos un agente bactericida o desinfectante non catiónico, preferentemente el triclosán
- al menos un agente polímero catiónico sintético
- 65 • al menos un polímero susceptible de controlar la viscosidad de la mezcla y/o la estabilidad de las espumas

- al menos un agente hidrótopo
  - al menos un agente hidratante o humectante o un agente de protección de la piel
- 5 y por que presenta un pH de 5 a 9.
18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 9), caracterizada por que está destinada al lavado exterior de los vehículos motorizados, por que comprende:
- 10
- del 0,005 al 10% en peso de al menos una polibetaína (B)
  - del 0 al 30%, preferentemente del 0,1 al 15% en peso de al menos un agente tensioactivo no iónico;
  - 15 • del 0 al 30%, preferentemente del 0,1 al 15% en peso de al menos un agente tensioactivo aniónico;
  - del 0 al 30%, preferentemente del 0,01 al 10% en peso de al menos un agente tensioactivo anfótero y/o zwitteriónico;
  - 20 • del 0 al 30%, preferentemente del 0,05 al 15% en peso de al menos un agente tensioactivo catiónico;
- siendo la cantidad mínima de agente tensioactivo de al menos un 0,5% en peso;
- del 0 al 99%, preferentemente del 40 al 98% en peso de al menos un adyuvante de detergencia ("builder");
  - 25 • eventualmente un agente hidrótopo, unas cargas, unos agentes que regulan el pH
- y por que presenta un pH de 8 a 13.
- 30 19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por que está destinada a la limpieza de superficies de cerámica, en particular de baños, por que comprende:
- del 0,02 al 5% en peso de al menos una polibetaína (B)
  - 35 • del 0 al 30%, preferentemente del 0 al 20% en peso de al menos un agente tensioactivo no iónico;
  - del 0 al 30%, preferentemente del 0 al 20% en peso de al menos un agente tensioactivo aniónico;
- representando la cantidad total de agente tensioactivo del 0,5 al 50%, preferentemente del 1 al 30%, más particularmente del 2 al 20% en peso;
- 40
- del 0 al 25%, preferentemente del 0,1 al 25% en peso de al menos un adyuvante de detergencia ("builder");
  - 45 • del 0 al 2%, preferentemente del 0,005 al 2%, muy particularmente del 0,5 al 2% en peso de un agente regulador de espuma
- y por que presenta un pH de 2 a 12.
- 50 20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por que está destinada al aclarado de pareles de ducha, por que comprende:
- del 0,02 al 5%, preferentemente del 0,05 al 1% en peso de al menos una polibetaína (B)
  - 55 • del 0,5 al 5% en peso de al menos un agente tensioactivo no iónico, preferentemente un éster de ácido graso polietoxilado;
  - agua
  - eventualmente al menos un alcohol inferior
  - 60 • eventualmente del 0,01 al 5% en peso de al menos un agente quelante de los metales
- y por que presenta un pH de 7 a 11.
- 65 21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por que está destinada a la limpieza de placas de vitrocerámica, por que comprende:

- del 0,01 al 5% en peso de al menos una polibetaína (B)
- 5 • del 0,1 al 1% en peso de al menos un agente espesante, preferentemente la goma de xantano
- del 10 al 60% en peso de al menos un agente abrasivo, preferentemente carbonato de calcio o sílice
- del 1 al 10% en peso de al menos un agente tensioactivo no iónico
- 10 • del 0 al 7% en peso de al menos un disolvente, el butildiglicol preferentemente
- eventualmente unos agentes de alcalinización o unos secuestrantes y por que presenta un pH de 7 a 12.
- 22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizada por que está destinada a la  
15 limpieza de reactores, por que comprende:
  - del 0,02 al 5% en peso de al menos una polibetaína (B)
  - 20 • del 1 al 50% en peso de al menos una sal alcalina, preferentemente un fosfato, carbonato, silicato de sodio o de potasio
  - del 1 al 30% en peso de una mezcla de agentes tensioactivos, preferentemente no iónicos y aniónicos, muy particularmente de alcoholes grasos etoxilados y de lauril benceno sulfonato
  - 25 • del 0 al 30% en peso de al menos un disolvente, preferentemente el diisobutil éstery por que presenta un pH de 8 a 14.
- 23. Utilización, en una composición que comprende al menos un agente tensioactivo para la limpieza o el aclarado  
30 en medio acuoso o hidroalcohólico de las superficies duras de al menos una polibetaína (B) tal como se define en una de las reivindicaciones 1) a 4)
- como agente que permite aportar a dichas superficies unas propiedades antideposición y/o antiadhesión de las  
35 suciedades susceptibles de depositarse sobre dichas superficies.
- 24. Utilización según la reivindicación 23), caracterizada por que dicha polibetaína (B) se utiliza a razón del 0,001 al  
40 10% del peso de dicha composición.
- 25. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 23) a 24), caracterizada por que dicha polibetaína (B) se  
45 utiliza en una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 6) a 22).
- 26. Procedimiento para mejorar las propiedades de las composiciones que comprenden al menos un agente  
47 tensioactivo para la limpieza o el aclarado en medio acuoso o hidroalcohólico de las superficies duras por adición a dichas composiciones de al menos una polibetaína (B) tal como se define en una de las reivindicaciones 1) a 4).
- 27. Procedimiento según la reivindicación 26), caracterizado por que dicha polibetaína (B) se añade en una cantidad  
50 suficiente para aportar a dichas superficies unas propiedades antideposición y/o antiadhesión de las suciedades susceptibles de depositarse sobre dichas superficies.
- 28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26) a 27), caracterizado por que dicha polibetaína  
55 (B) se utiliza a razón del 0,001 al 10% del peso de dicha composición.
- 29. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26) a 28), caracterizado por que dicha polibetaína  
60 (B) se utiliza en una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 6) a 22).
- 30. Procedimiento para facilitar la limpieza o el aclarado de las superficies duras por puesta en contacto de dichas  
65 superficies con una composición en medio acuoso o hidroalcohólico, que comprende al menos un agente tensioactivo y al menos una polibetaína (B), siendo dicha polibetaína (B) tal como se define en una de las reivindicaciones 1) a 4).
- 31. Procedimiento según la reivindicación 30), caracterizado por que dicha polibetaína (B) está presente en una  
cantidad suficiente para aportar a dichas superficies unas propiedades antideposición y/o antiadhesión de las  
suciedades susceptibles de depositarse sobre dichas superficies.
- 32. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 30) a 31), caracterizado por que dicha polibetaína  
(B) se utiliza a razón del 0,001 al 10% del peso de dicha composición.

33. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 30) a 32), caracterizado por que dicha polibetaína (B) se utiliza en una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 6) a 22).
- 5 34. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 30) a 33), caracterizado por que dicha composición se utiliza en una cantidad tal que, después de un eventual aclarado y de un secado, la cantidad de polibetaína (B) depositada sobre la superficie sea de  $0,0001$  a  $10 \text{ mg/m}^2$ , preferentemente de  $0,001$  a  $1 \text{ mg/m}^2$  de superficie tratada.