



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2516405 C 2012/02/14

(11)(21) **2 516 405**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/12/19
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/09/30
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/02/14
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/08/17
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2003/003841
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/083354
(30) Priorités/Priorities: 2003/02/20 (FR03/02079);
2003/08/01 (FR03/09527)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C11D 3/37* (2006.01),
C11D 11/00 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
GEFFROY, CEDRIC, FR;
HARRISON, IAN, FR;
LABEAU, MARIE-PIERRE, FR
(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA CHIMIE, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION NETTOYANTE OU RINCANTE POUR SURFACES DURES
(54) Title: COMPOSITION FOR CLEANING OR RINSING HARD SURFACES

(57) **Abrégé/Abstract:**

Composition pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces dures, comprenant au moins un agent tensioactif et au moins une polybétaine pour apporter auxdites surfaces des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
30 septembre 2004 (30.09.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/083354 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C11D 3/37(74) Mandataires : FABRE, Madeleine-France etc.; RHO-
DIA SERVICES, 40 rue de la Haie-Coq, F-93306
AUBERVILLIERS CEDEX (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003841(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2003 (19.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(30) Données relatives à la priorité :
03/02079 20 février 2003 (20.02.2003) FR
03/09527 1 août 2003 (01.08.2003) FR(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : GEF-
FROY, Cédric [FR/FR]; Résidence de la Porte de Paris,
1, impasse de la Petite Villette, F-86000 POITIERS (FR).
HARRISON, Ian [GB/FR]; 69, avenue Georges Berteaux,
F-78300 POISSY (FR). LABEAU, Marie-Pierre [FR/FR];
30 rue Pradier, F-75019 PARIS (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: COMPOSITION FOR CLEANING OR RINSING HARD SURFACES

(54) Titre : COMPOSITION NETTOYANTE OU RINCANTE POUR SURFACES DURES

(57) Abstract: A composition for cleaning or rinsing hard surfaces in an aqueous or hydroalcoholic medium, comprising at least one surfactant and at least one polybetain for providing said surfaces with anti-deposition and/or anti-adhesion properties for dirt which could be deposited on said surfaces.

(57) Abrégé : Composition pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces dures, comprenant au moins un agent tensioactif et au moins une polybétaine pour apporter auxdites surfaces des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.



WO 2004/083354 A1

COMPOSITION NETTOYANTE OU RINÇANTE POUR SURFACES DURES

La présente invention a pour objet une composition nettoyante ou rinçante destinée au traitement de surfaces dures industrielles, domestiques ou de collectivité, notamment de type céramique, carrelage, vitre, métal, mélamine, formica ou plastique, visant à conférer à celles-ci notamment des propriétés rémanentes antidéposition et/ou antiadhésion des salissures ; elle peut en outre apporter à celles-ci des propriétés d'antistatisme, de brillance, des propriétés antidérapantes.

10 L'invention a plus particulièrement pour objet une composition nettoyante ou rinçante destinée au traitement d'une surface dure, composition qui soit apte à conférer à celle-ci des propriétés rémanentes antidéposition et/ou antiadhésion des salissures, de manière à éviter la présence ultérieure de traces dues en particulier :

- 15
 - au séchage des gouttes d'eau déposées sur ladite surface (par exemple dépôt de sels minéraux).
 - à l'accrochage de particules minérales ou organiques présentes dans l'air ambiant (cas du nettoyage de gratte-ciels) ou déposées par contact (cas du nettoyage des sols, des toilettes ...)
- 20
 - au dépôt par éclaboussure de composés organiques gras (graisses de cuisine)
 - au dépôt de savons et de leur sels métalliques
 - au dépôt de composés d'origine végétales de type hydrocolloïdes ou polysaccharides.

25 Les formulations détergentes commerciales permettent de nettoyer efficacement les surfaces dures industrielles, domestiques ou de collectivité. Elles sont généralement constituées d'une solution aqueuse de tensioactifs, notamment de tensioactifs non ioniques et anioniques, ou non-ioniques et cationiques, de solvants, d'alcool(s) pour faciliter le séchage, et éventuellement d'agents séquestrants et de bases ou acides pour ajuster le pH. Un inconvénient fréquent de ces formulations détergentes consiste en ce que le contact ultérieur de la surface dure avec de l'eau conduit lors du séchage à la formation de traces. En outre le traitement par ces formulations n'est, pour la plupart d'entre elles, que purement curatif et non préventif. Ainsi, les nettoyeurs industriels ou ménagers sont efficaces pour nettoyer la surface dure salie mais ne permettent pas de prévenir ou limiter son encrassement futur, ou même de favoriser son nettoyage ultérieur.

30

35

Une solution à ce problème a été proposée dans EP-A-1196527, EP-A-1196528 et EP-A-1196523, par dépôt sur la surface, par l'intermédiaire d'une formulation nettoyante ou rinçante, d'un copolymère organique amphotère hydrosoluble dérivé d'un monomère cationique et d'un monomère anionique ou
5 potentiellement anionique, en quantité suffisante pour rendre la surface hydrophile (ou améliorer son hydrophilie, afin d'obtenir un angle de contact le plus faible possible entre la surface dure à traiter et une goutte d'eau) mais aussi pour assurer la rétention d'eau à la proximité de la surface dure ainsi traitée.

Il a été proposé d'apporter à des articles en fibres textiles (coton et
10 polyester notamment) des propriétés d'antistatisme, d'antisalissure et/ou antifongiques permanentes, par foulardage desdits articles à 130-200°C, à l'aide d'un bain (« pad-bath solution ») comprenant un polymère ou copolymère bétaine, un condensat aminoplaste thermodurcissable et un catalyseur, séchage et traitement thermique à 130-200°C (US-A-3,671,305)

Il a également été proposé d'introduire dans les compositions détergentes pour le lavage d'articles textiles (« laundry »), des polymères zwitterioniques, polybétaines notamment, dont les groupes anioniques sont reliés aux groupes cationiques par des chaînes polyéthers, comme additif permettant d'enlever les salissures particulières argileuses et comme additif anti-redéposition
15 (EP-B-112 592)

La Demanderesse a maintenant trouvé que le dépôt sur une surface dure, par l'intermédiaire d'une formulation nettoyante ou rinçante, de zwitterions polybétaines présentant une ou des charges positives permanentes et une ou des charges négatives permanentes sur une même unité monomère, le nombre
25 de charges positives étant égal au nombre de charges négatives sur cette même unité monomère, permettait de conférer à la surface ainsi traitée des propriétés rémanentes antidéposition et/ou antiadhésion des salissures particulièrement performantes ; en outre la présence de zwitterions polybétaines permet d'améliorer la capacité nettoyante de ladite formulation.

Par « propriétés rémanentes antidéposition et/ou antiadhésion », on entend que la surface traitée conserve ces propriétés au cours du temps, y compris après des contacts ultérieurs avec une salissure (par exemple eau de pluie, eau du réseau de distribution eau de rinçage additionnée ou non de produits de rinçage, éclaboussures grasses, savons...). Cette propriété de rémanence peut
35 être observée au delà d'une dizaine de cycles de rinçage, voire dans certains cas particuliers où les rinçages sont nombreux (cas des toilettes par exemple), au delà de 100 cycles de rinçage.

3

L'expression ci-dessus de « conférer à la surface ainsi traitée des propriétés antidéposition » signifie plus particulièrement que la surface traitée, mise en contact avec une salissure dans un milieu majoritairement aqueux, n'aura pas tendance à « capter » ladite salissure, ce qui diminue ainsi
5 significativement le dépôt de la salissure sur la surface.

L'expression ci-dessus de « conférer à la surface ainsi traitée des propriétés antiadhésion » signifie plus particulièrement que la surface traitée n'est susceptible d'interagir que très faiblement avec la salissure qui s'y est déposée, ce qui permet un enlèvement facile des salissures de la surface traitée
10 salie ; en effet lors du séchage de la salissure mise au contact de la surface traitée, les liaisons développées entre la salissure et la surface sont très faibles ; ainsi, casser ces liaisons demande moins d'énergie (donc d'efforts) lors de l'opération de nettoyage.

Lorsqu'il est dit que la présence de zwitterions polybétaines permet
15 « d'améliorer la capacité nettoyante » d'une formulation, cela signifie que pour une même quantité de formulation nettoyante (notamment une formulation de lavage de la vaisselle à la main), la formulation contenant des zwitterions polybétaines permet de nettoyer un plus grand nombre d'objets souillés qu'une formulation qui en est exempte.

20 En outre le dépôt sur une surface dure de zwitterions polybétaines permet d'apporter à cette surface des propriétés d'antistatisme ; cette propriété est particulièrement intéressante dans le cas de surfaces synthétiques.

La présence de zwitterions polybétaines dans les formulations de traitement d'une surface dure permet de rendre la surface hydrophile ou
25 d'améliorer son hydrophilie.

La propriété d'hydrophilisation de la surface permet de plus de réduire la formation de buée sur la surface ; ce bénéfice peut être exploité dans les formules de nettoyage pour les vitres et les miroirs, en particulier en salles de bain. De plus, la vitesse de séchage de la surface, immédiatement après son
30 traitement par l'application du polymère mais également après des contacts ultérieurs et répétés avec un milieu aqueux est améliorée de manière très significative.

Un premier objet de l'invention consiste en une composition pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces
35 dures, comprenant au moins un agent tensioactif et au moins une polybétaine (B), ladite polybétaine (B) étant caractérisée en ce qu'elle :

- porte, dans une gamme de pH allant de 1 à 14, une charge globale anionique permanente et une charge globale cationique permanente,

chaque motif unitaire bétaine portant autant de charge(s) anionique(s) permanente(s) que de charge(s) cationique(s) permanente(s), et

- présente une masse molaire moyenne en masse absolue (M_w) allant de 5 000 à 3 000 000 g/mol, de préférence de 8 000 à 1 000 000 g/mol, tout particulièrement entre 10 000 et 500 000 g/mol.

Le terme « surfaces dures » est à prendre au sens large ; il s'agit de surfaces non-textiles, qui peuvent être aussi bien ménagères, de collectivité, qu'industrielles.

Elles peuvent être en un matériau quelconque, notamment du type :

- céramique (surfaces telles que lavabo, baignoires, carrelages muraux ou au sol, cuvettes des toilettes...)
- verre (surfaces telles que vitres intérieures et extérieures de bâtiments ou de véhicules, miroirs,
- métal (surfaces telles que parois internes ou externes de réacteurs, lames, panneaux, tuyaux....)
- résines synthétiques (par exemple carrosseries ou surfaces intérieures de véhicules motorisés (voitures, camions, bus, trains, avions ...))
- surfaces en mélamine ou formica pour l'intérieur de bureaux, cuisines, ...))
- matières plastiques (par exemple polychlorure de vinyle, polyamide, pour l'intérieur des véhicules, voitures notamment)

Les « surfaces dures », selon l'invention, sont des surfaces peu poreuses et non fibrillaires ; elles sont ainsi à distinguer des surfaces textiles (tissus, moquettes, vêtements ... en matériaux naturels, artificiels ou synthétiques).

- La composition selon l'invention, susceptible d'apporter aux surfaces dures à traiter des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures, peut être :

- Une composition nettoyante ou rinçante à usage ménager ; elle peut être universelle ou peut être plus spécifique, comme une composition pour le nettoyage ou le rinçage
 - de salle de bain ; ladite composition empêche notamment le dépôt des sels de savon autour des baignoires et sur les lavabos, prévient la croissance et/ou le dépôt de cristaux de calcaire sur ces surfaces, et retarde l'apparition de tâches de savon ultérieures.
 - de cuisine ; ladite composition permet d'améliorer le nettoyage des plans de travail lorsque ceux-ci sont souillés par des salissures grasses insaturées susceptibles de réticuler dans le temps ; les tâches grasses partent à l'eau sans frotter.

5

- 5 - des sols (en linoleum, carrelage ou ciment) ; ladite composition permet d'améliorer l'enlèvement des poussières, des salissures de types argilo-calcaires (terre, sable, boue...) ; les tâches sur le sol peuvent être nettoyées sans effort par simple balayage, sans brossage ; en outre ladite composition apporte des propriétés antidérapantes.
- 10 - des toilettes ; ladite composition permet d'éviter l'adhésion de traces d'excréments sur la surface ; le seul flux de la chasse d'eau est suffisant pour éliminer ces traces ; l'utilisation d'une brosse est inutile.
- 15 - des vitres ou miroirs ; ladite composition permet d'éviter le dépôt de salissures particulières minérales ou organiques sur la surface.
- 20 - de la vaisselle, à la main ou à l'aide d'une machine automatique ; ladite composition permet, dans le cas du lavage à la main, de faciliter l'enlèvement des tâches résiduelles d'aliments séchés, et de laver un plus grand nombre de couverts ou ustensiles avec un même volume de bain ; la surface des couverts et ustensiles encore mouillés n'est plus glissante et ainsi n'échappe pas des mains de l'utilisateur ; il a également été constaté un effet « squeaky clean », à savoir que la surface « crisse » sous l'effet d'un frottement avec le doigt. Dans le cas du lavage ou du rinçage en lave-vaisselle, ladite composition permet l'anti-redéposition des salissures alimentaires et des sels minéraux insolubles du calcium, et apporte de la brillance aux ustensiles et couverts ; la composition permet également de ne plus avoir à « prélever » les couverts ou ustensiles avant leur introduction dans le lave-vaisselle.
- 25 ➤ Une composition nettoyante ou rinçante à usage industriel ou de collectivité ; elle peut être universelle ou plus spécifique, comme une composition pour le nettoyage
 - des réacteurs, des lames en acier, des éviers, des cuves.
 - 30 - de la vaisselle
 - des surfaces extérieures ou intérieures des bâtiments
 - des vitres des bâtiments et immeubles
 - des bouteilles

35 La composition selon l'invention peut se présenter sous une forme quelconque et peut être utilisée de multiples façons.

Ainsi, elle peut être sous la forme

- d'un liquide gélifié ou non, à déposer tel quel, notamment par pulvérisation,
 - directement sur les surfaces à nettoyer ou rincer, ou

6

- sur une éponge ou un autre support (article en cellulose par exemple, tissé ou non-tissé) avant d'être appliqué sur la surface à traiter
- d'un liquide gélifié ou non, à diluer dans de l'eau (éventuellement additionnée d'un autre solvant) avant d'être appliqué sur la surface à traiter
- 5 • d'un liquide gélifié ou non, emprisonné dans un sachet hydrosoluble
- d'une mousse
- d'un aérosol
- d'un liquide absorbé sur un support absorbant en un article tissé ou non-tissé notamment (lingette)
- 10 • d'un solide, tablette notamment, éventuellement emprisonnée dans un sachet hydrosoluble, ladite composition pouvant représenter tout ou partie de la tablette.

Pour une bonne réalisation de l'invention, ladite polybétaine (B) est présente dans la composition faisant l'objet de l'invention en quantité efficace pour
15 apporter auxdites surfaces des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.

Ladite composition faisant l'objet de l'invention peut contenir, selon son application, de 0,001 à 10% de son poids d'au moins une polybétaine (B).

Le pH de la composition ou le pH d'utilisation de la composition selon
20 l'invention, peut varier, selon les applications et les surfaces à traiter, de 1 à 14, voire même de 0,5 à 14.

Les pH extrêmes sont classiques dans les applications de type nettoyage industriel ou de collectivité. Dans le domaine des applications ménagères, les pH vont plutôt de 1 à 13 suivant les applications.

25 Ladite composition peut être mise en œuvre pour le nettoyage ou le rinçage des surfaces dures, en quantité telle que, après rinçage éventuel et séchage, la quantité de polybétaine (B) déposée sur la surface soit de 0,0001 à 10 mg/m², de préférence de 0,001 à 5 mg/m² de surface traitée.

Sauf indications contraires, lorsqu'on parlera de masse molaire, il s'agira de
30 la masse molaire moyenne en masse, exprimée en g/mol. Celle-ci peut être déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC), par diffusion de lumière (DDL ou encore MALLS), avec un éluant aqueux ou un éluant organique (par exemple le diméthylacétamide, le diméthylformamide ...) selon la composition du polymère.

35 Par définition, les polybétaines sont des zwitterions polymères portant une ou des charges positives et une ou des charges négatives sur une même unité monomère bétaine. Sur une même unité monomère bétaine, le nombre de charge(s) positive(s) est égal au nombre de charge(s) négative(s).

Selon l'invention, la polybétaine (B) présente une charge anionique permanente et une charge cationique permanente à la fois à pH fortement acide et à pH fortement basique ; ces charges sont permanentes dans une gamme de pH allant de 1 à 14.

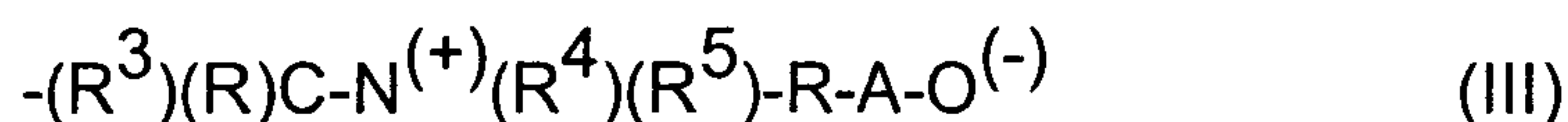
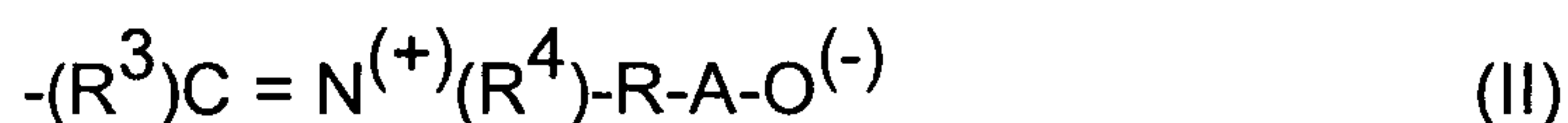
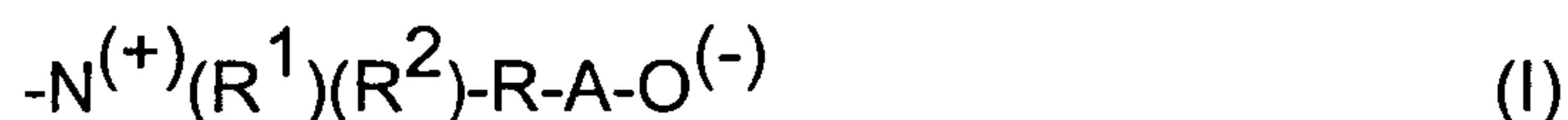
La charge anionique permanente peut être apportée par un ou des anions sulfonate, phosphate, phosphonate, phosphinate, éthénolates

Selon l'invention telle que revendiquée la charge cationique est apportée par un ou des cations onium ou inium de la famille de l'azote (cations ammonium, pyrididium, imidazolinium), du phosphore (phosphonium,...) ou du soufre (sulfonium,...).

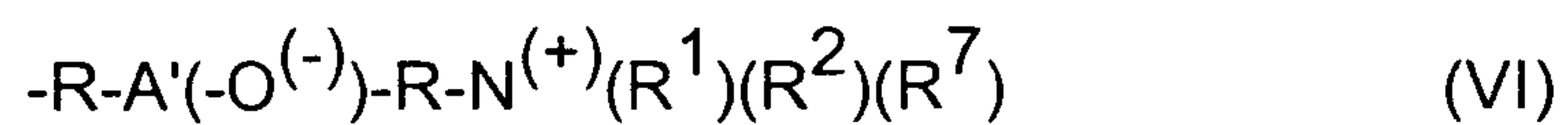
D'une manière préférentielle, les fonctions bétaines de la polybétaine (B) sont portées par des groupes pendants.

Pour une même unité monomère bétaine, l'atome porteur de la charge cationique permanente est préférentiellement relié à l'anion porteur de la charge anionique permanente par un groupe multivalent hydrocarboné éventuellement substitué, notamment un groupe alkylène, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy.

Selon l'invention telle que revendiquée, les fonctions bétaines portées par les groupes pendants sont représentées, dans le cas des cations de la famille de l'azote, par les formules (I) à (V) présentant une charge cationique au centre de la fonction et une charge anionique en extrémité de la fonction et de formule (VI) présentant une charge anionique au centre de la fonction et une charge cationique en extrémité de la fonction, suivantes:

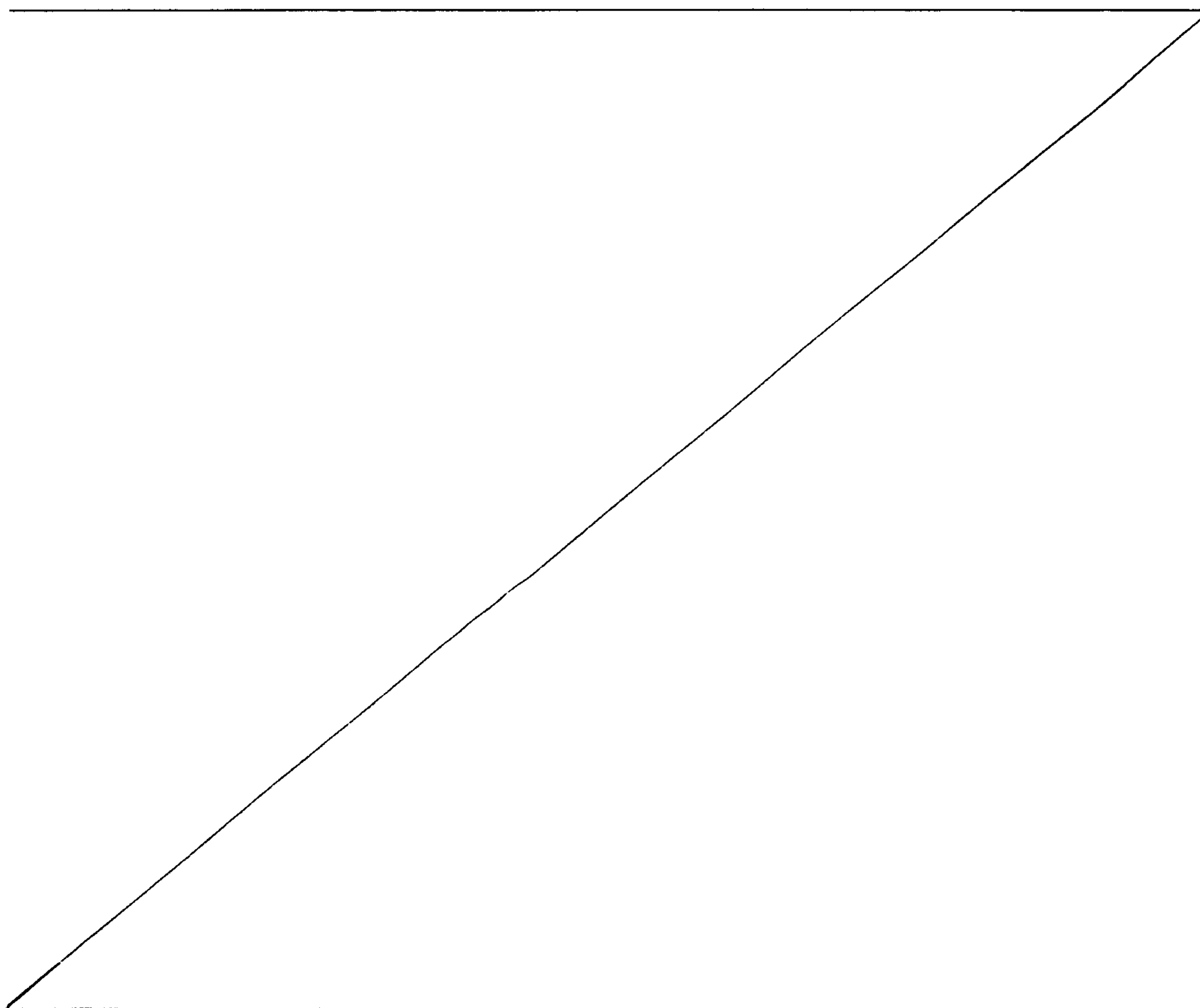


7a



formules (I) à (IV) dans lesquelles:

- les symboles R^1 , R^2 et R^5 , semblables ou différents représentent un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone, de préférence de 1 à 2 atomes de carbone
- les symboles R^3 et R^4 représentent des radicaux hydrocarbonés formant avec l'atome d'azote un hétérocycle azoté comportant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes, d'azote notamment

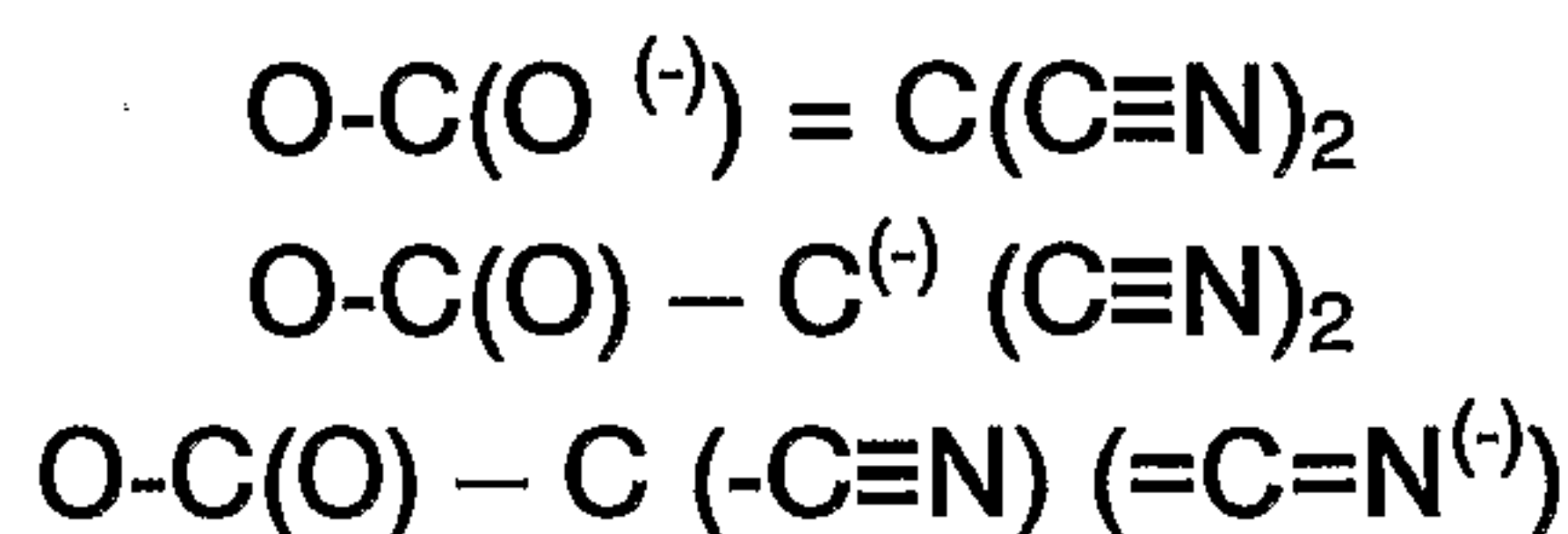


8

- le symbole R^6 représente un radical hydrocarboné formant avec l'atome d'azote un hétérocycle azoté, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes, d'azote notamment
- 5 • le symbole R représente un radical alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, ou un radical benzylène
- le symbole A représente $S(=O)(=O)$, $OP(=O)(=O)$, $OP(=O)(OR')$,
10 $P(=O)(OR')$ ou $P(=O)(R')$, où R' représente un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone ou un radical phényle

➤ formule (V) dans laquelle

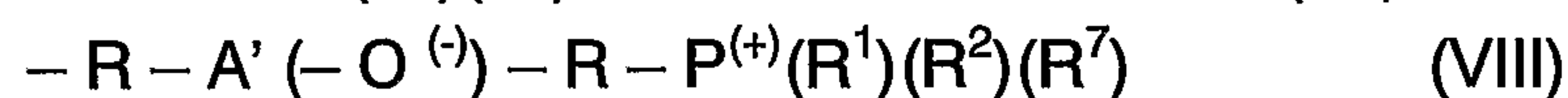
- les symboles R^1 , R^2 et R ont la définition donnée ci-dessus
- 15 • le symbole W représente une fonction éthénolate de formule



➤ formule (VI) dans laquelle,

- 20 • les symboles R^1 et R^2 , ont la définition donnée ci-dessus
- le symboles R^7 , semblable ou différent de R^1 ou R^2 , représente un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone, de préférence de 1 à 2 atomes de carbone
- le symbole A' représente $-O-P(=O)-O-$

25 Dans le cas de cations de la famille du phosphore, on peut mentionner les fonctions bétaines de formules (VII) et (VIII)

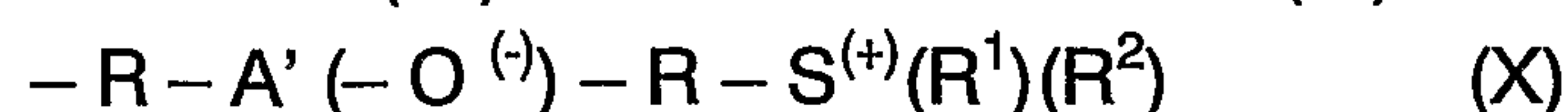


30 ➤ formule (VII) dans laquelle les symboles R^1 , R^2 , R et A ont la définition donnée ci-dessus

➤ formule (VIII) dans laquelle

- les symboles R^1 , R^2 , R^7 et R ont la définition donnée ci-dessus
- le symbole A' représente $-O-P(=O)-O-$

35 Dans le cas de cations de la famille du soufre, on peut mentionner les fonctions bétaines de formules (IX) et (X)



- formule (IX) dans laquelle les symboles R^1 , R et A ont la définition donnée ci-dessus
- formule (X) dans laquelle
 - les symboles R^1 , R^2 et R ont la définition donnée ci-dessus
 - le symbole A' représente $-O-P(=O)-O-$

5 Les fonctions bétaines peuvent être reliées aux atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée (appelée aussi squelette) de la polybétaine (B) par l'intermédiaire notamment d'un motif hydrocarboné divalent ou polyvalent (par exemple alkylène ou arylène) éventuellement interrompu par un ou plusieurs

10 hétéroatomes, d'oxygène notamment, un motif ester, un motif amide, ou bien par un lien valentiel.

D'une manière préférentielle, la chaîne hydrocarbonée (ou squelette) de la polybétaine (B) est une chaîne polyalkylène (linéaire ou ramifiée) éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes d'azote et/ou

15 de soufre.

La polybétaine (B) selon l'invention peut être un homopolymère formé d'unités bétaines semblables, ou un copolymère formé d'unités bétaines dont deux au moins sont différentes.

Ladite polybétaine (B) peut en outre contenir au moins une unité non-ionique ou non-ionogène au pH de la composition ou au pH d'utilisation de la composition comprenant la polybétaine (B), et/ou au moins une unité anionique ou potentiellement anionique au pH de la composition ou au pH d'utilisation de la composition comprenant la polybétaine (B). Ces unités peuvent être hydrophiles ou hydrophobes. Elles peuvent représenter jusqu'à

20 80% en poids ou plus précisément jusqu'à 90% molaire du polymère polybétaine (B).

Toutefois, d'une manière préférentielle, les unités non-ioniques, non-ionogènes, anioniques ou potentiellement anioniques sont en nombre limité pour conserver à la dite polybétaine (B) sa caractéristique principale de

30 zwitterion.

D'une manière préférentielle, la polybétaine (B) peut contenir moins de 50% de son poids ou plus précisément moins de 70% molaire d'unités non-ioniques, ~~ou~~ non-ionogènes, anioniques ou potentiellement anioniques; tout préférentiellement la polybétaine (B) peut contenir moins de 50% molaire, et

35 plus particulièrement moins de 30% molaire d'unités non-ioniques, non-ionogènes, anioniques ou potentiellement anioniques.

Parmi les unités non-ioniques pouvant être présentes, on peut mentionner celles dérivées de monomères non-ioniques éthyléniquement insaturés comme

l'acrylamide, l'acétate de vinyle (susceptible de former par hydrolyse des unités alcool vinylique), les esters d'alkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment l'acrylate et le méthacrylate d'éthylène glycol et de propylène glycol, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment les esters de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol

Parmi les unités non-ionogènes à pH inférieur ou égal à 3, ou potentiellement anioniques à un pH supérieur, on peut mentionner celles dérivées de monomères éthyléniquement insaturés comme

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles
- des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertibutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.

Parmi les unités non-ionogènes à pH supérieur ou égal à 9, on peut mentionner celles dérivées de monomères éthyléniquement insaturés comme

- les N,N(dialkylamino ω alkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
- les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthylméthacrylate (DMAM), le 3(diméthyl amino)propylméthacrylate, le 2(tertibutylamino)éthylméthacrylate, le 2(dipentylamino)éthylméthacrylate, le 2(diéthylamino)éthylméthacrylate
- des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique.

Parmi les unités anioniques (dont le premier pKa est inférieur à 3), on peut mentionner

- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate

ou le méthacrylate de sulfoéthyle , l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles

- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835[†] de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles.

10 D'une manière préférentielle, la polybétaine (B) ne contient pas d'unités monomères autres que bétaines portant autant de charge(s) anionique(s) que de charge(s) cationique(s) permanente(s) à un pH allant de 1 à 14. Si des unités autres sont présentes, il s'agit plutôt d'unités potentiellement anioniques, en quantité inférieure à 50% molaire, de préférence inférieure à 30% molaire.

Ladite polybétaine (B) peut notamment être obtenue par polymérisation ou copolymérisation radicalaire en solution aqueuse de monomères bétaines éthyléniquement insaturés, notamment de monomères éthyléniquement insaturés portant au moins une fonction bétaine de formule (I) à (X) ci-dessus, et éventuellement de monomères éthyléniquement insaturés autres.

Lesdits monomères peuvent présenter, à titre d'exemple, :

- 20
- un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés mono- ou poly-éthyléniquement insaturés (notamment vinyle, allyle, styrényle ...)
 - un ou plusieurs radicaux esters mono- ou poly-éthyléniquement insaturés (notamment acrylate, méthacrylate, maléate ...)
 - un ou plusieurs radicaux amides mono- ou poly-éthyléniquement insaturés (notamment acrylamido, méthacrylamido ...)

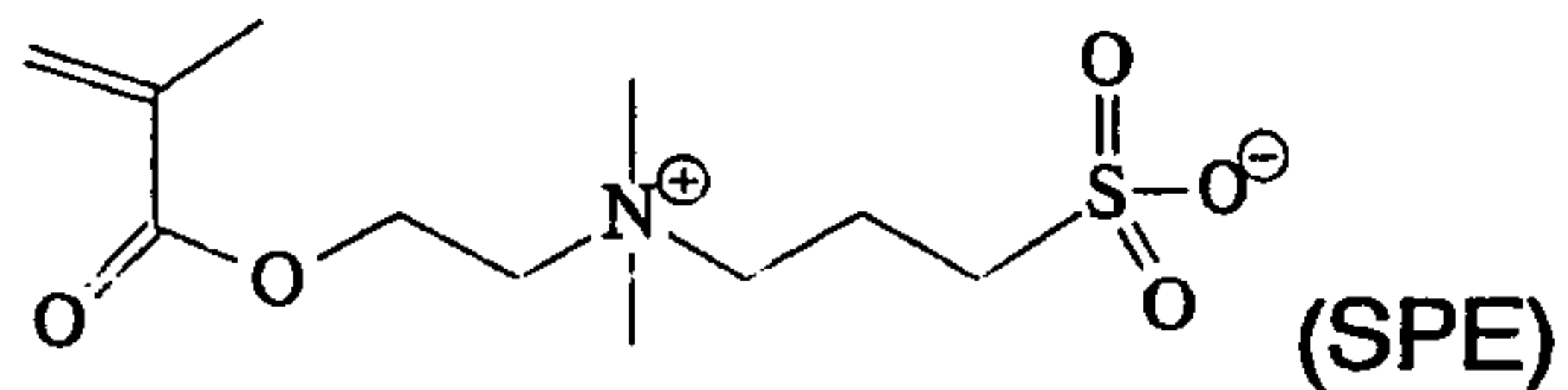
On peut notamment mentionner à titre d'exemple, les polybétaines dérivées des monomères bétaines suivants :

- les alkyl ou hydroxyalkyl sulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl acrylates ou méthacrylates, acrylamido ou méthacrylamido, comme :

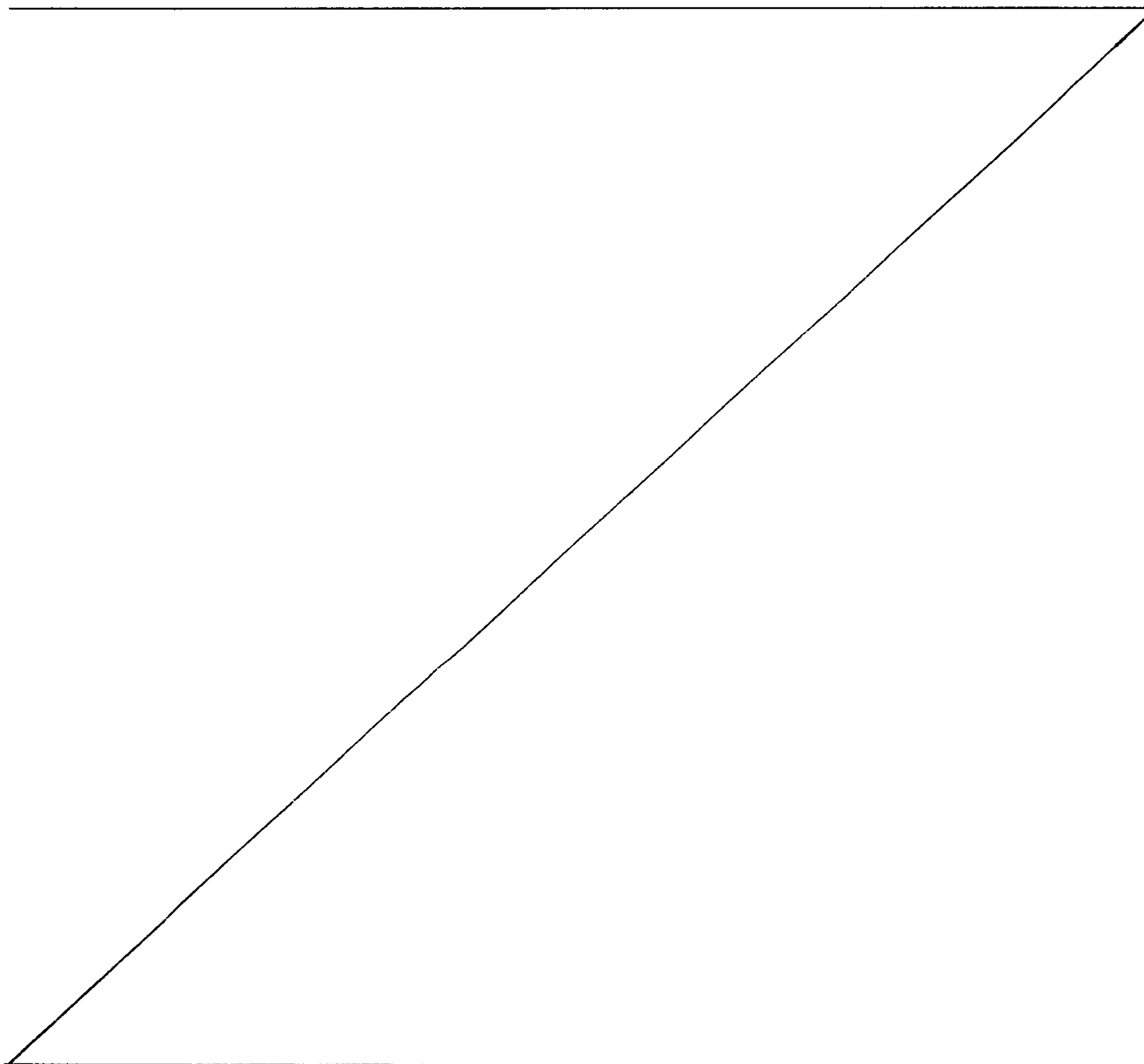
† (marque de commerce)

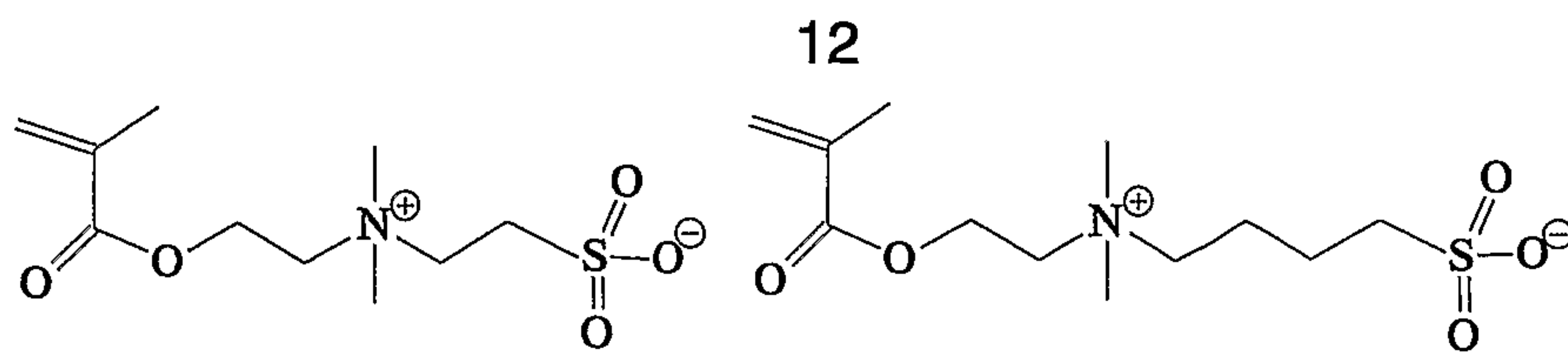
11a

- le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate, commercialisé par RASCHIG sous le nom SPE :



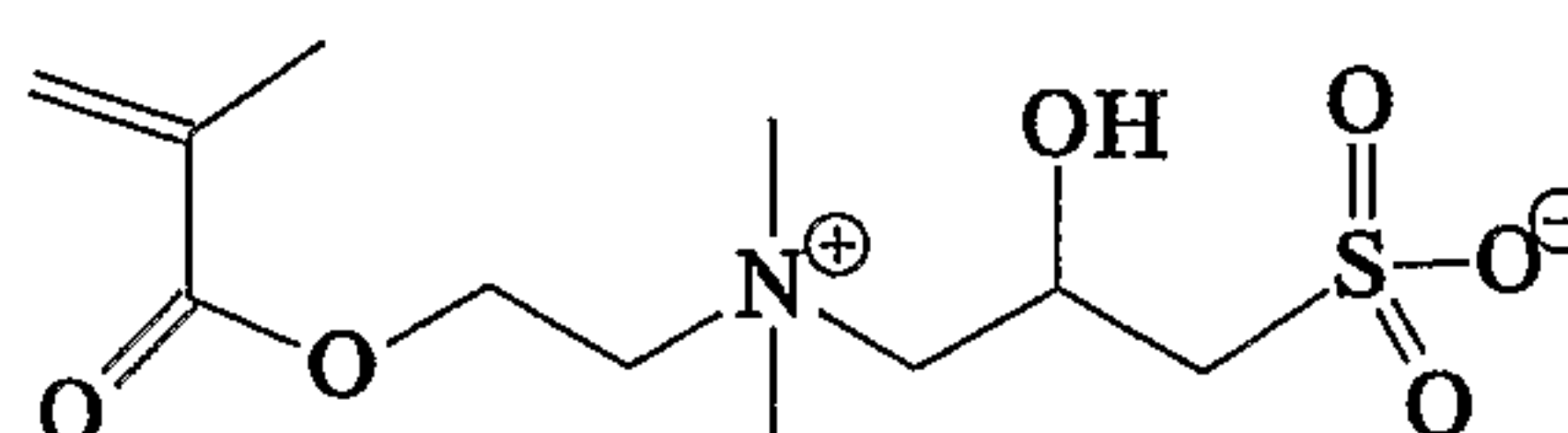
- le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate et le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate :



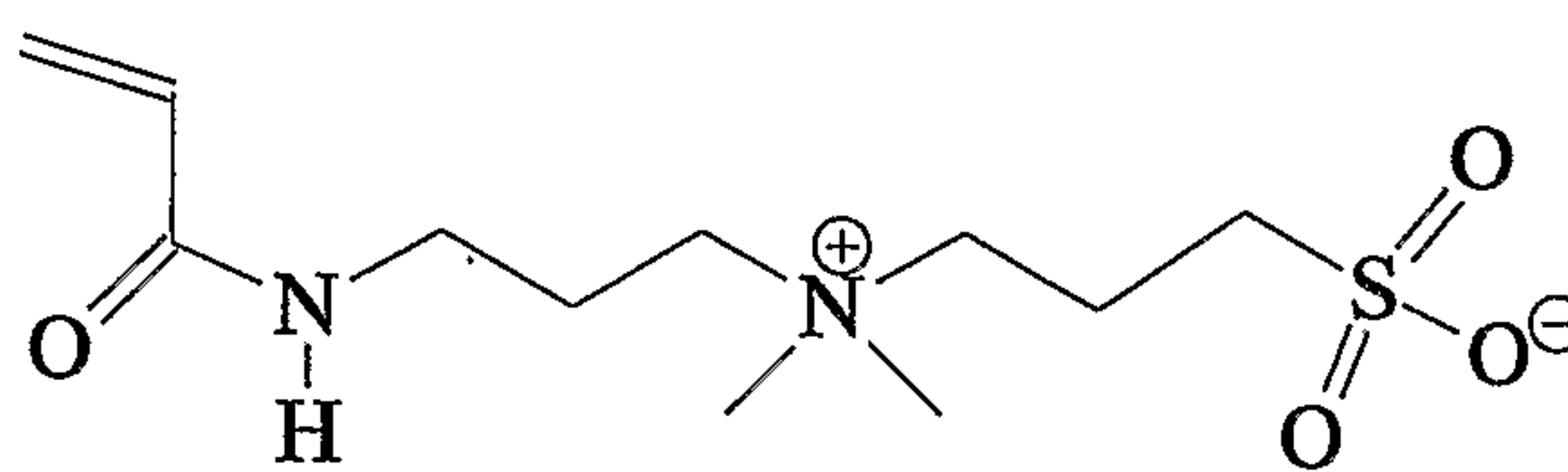


dont la synthèse est décrite dans l'article « Sulfobetaine Zwitterionomers based on n-butyl acrylate and 2-Ethoxyethyl acrylate : monomer synthesis and copolymerization behavior », Journal of Polymer Science **40**, 511-523 (2002).

- 5 ➤ le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate



- le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide :

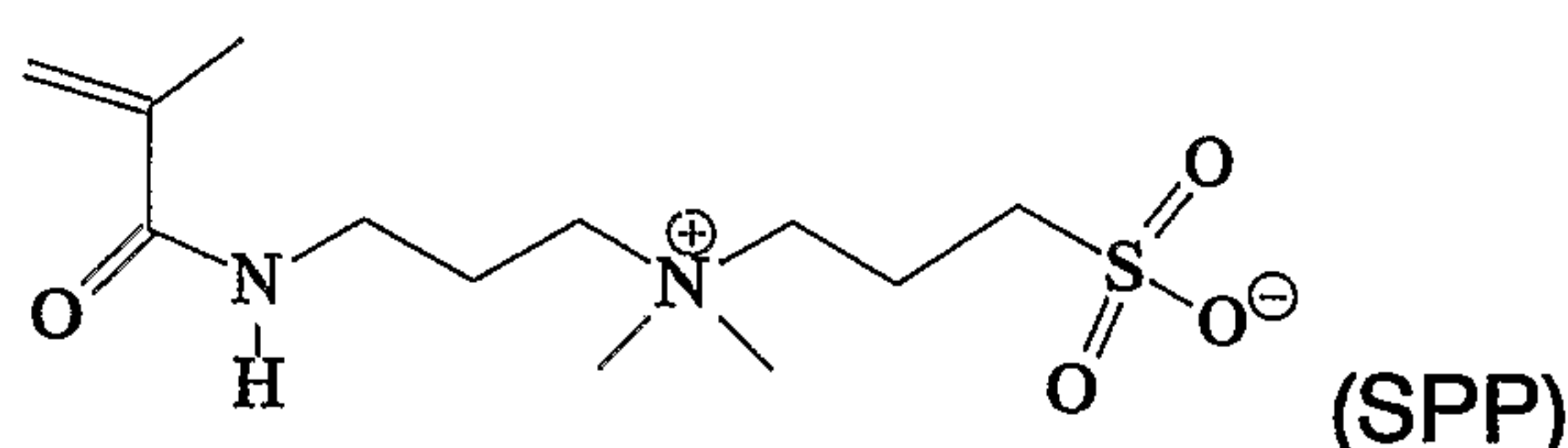


10

dont la synthèse est décrite dans l'article "Synthesis and solubility of the poly(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, Polymer, **35** (10), 2210-2217 (1994).

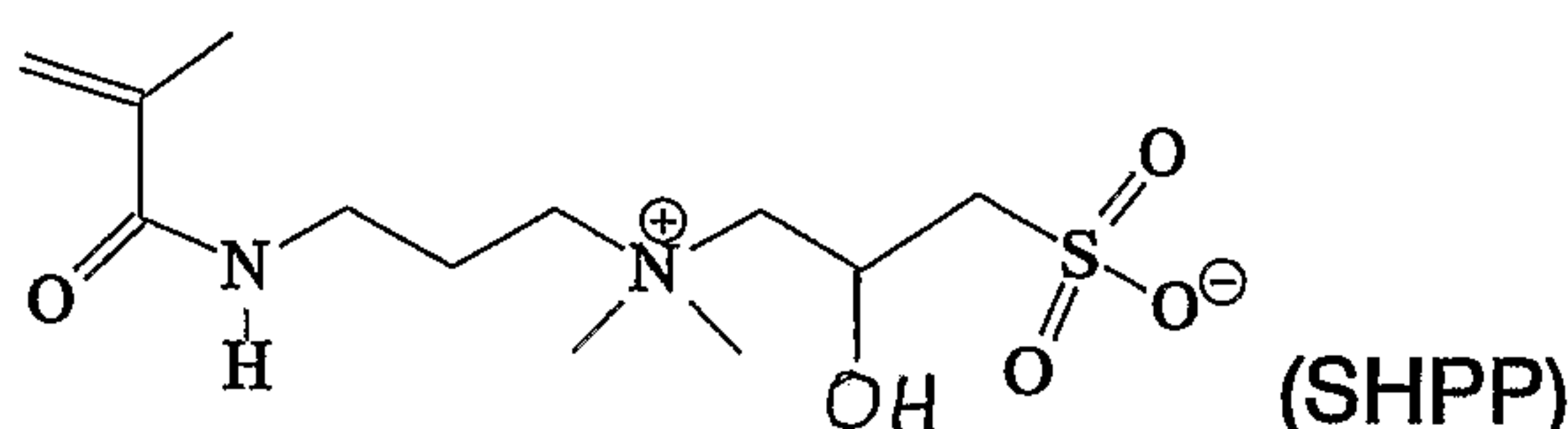
15

- le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide, commercialisé par RASCHIG sous le nom SPP :



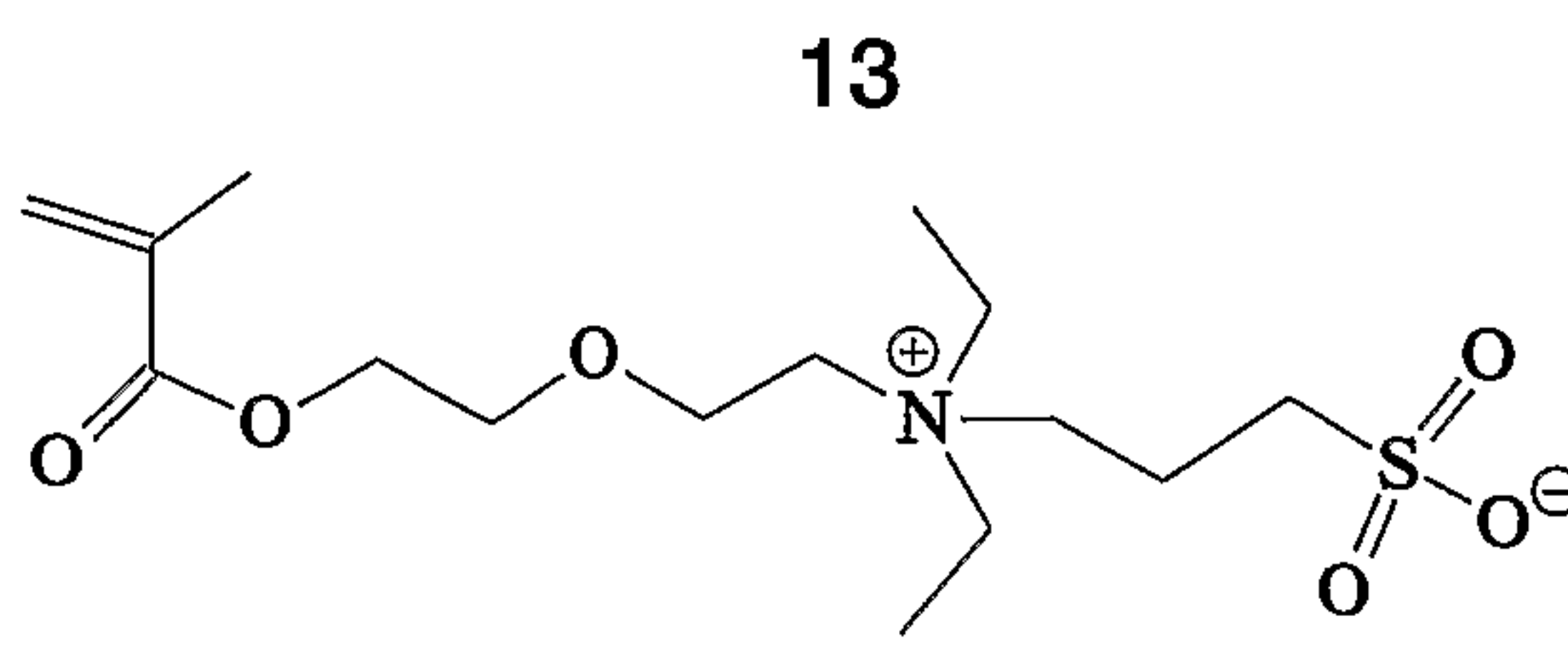
20

- le sulfohydroxypropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide,



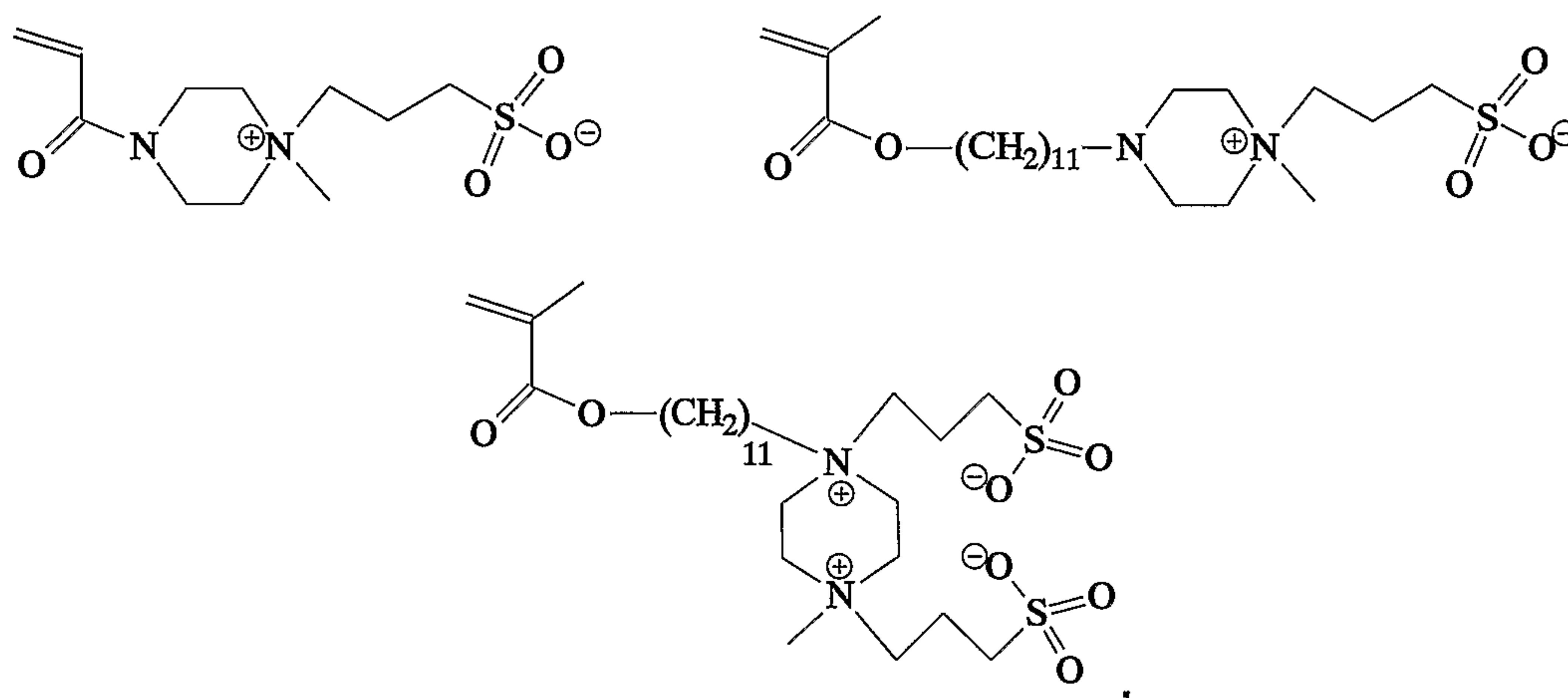
25

- le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate :



dont la synthèse est décrite dans l'article « Poly(sulphopropylbetaines) : 1. Synthesis and characterization », V. M. Monroy Soto and J. C. Galin, Polymer, 1984, Vol **25**, 121-128.

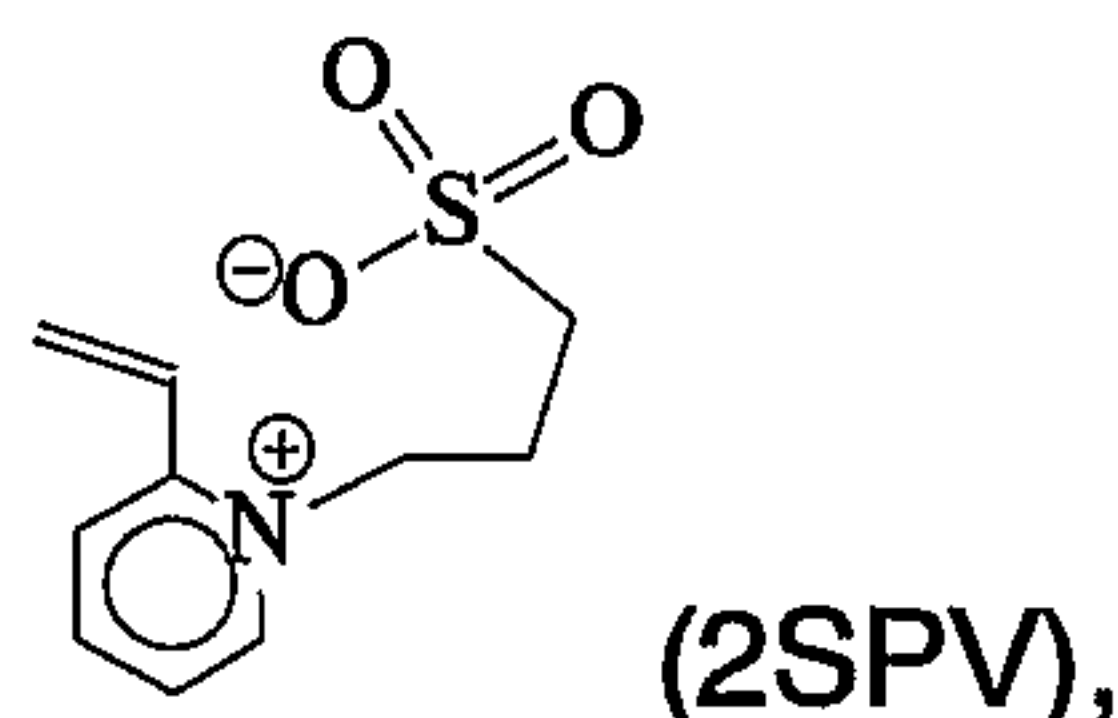
- 5 • les monomères bétaines hétérocycliques , comme :
 ➤ les sulfobétaines dérivées de la pipérazine :



10

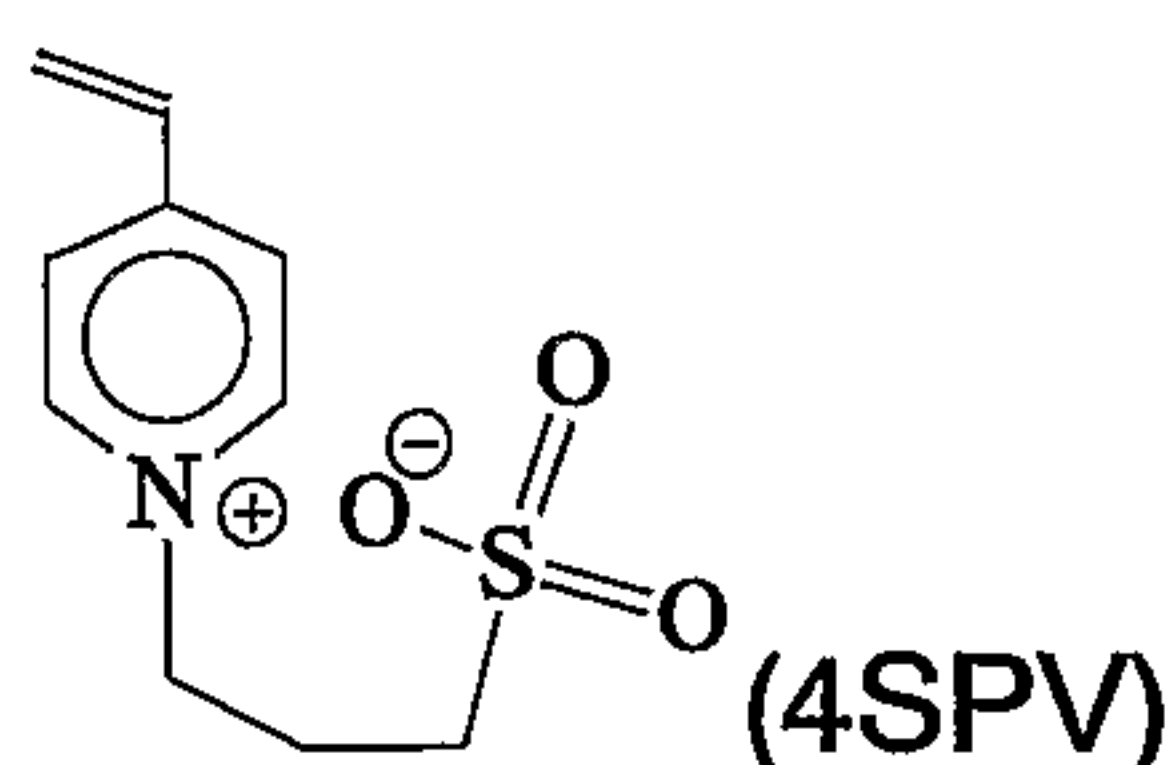
dont la synthèse est décrite dans l'article «Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers : Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts », P. Koberle and A. Laschewsky, Macromolecules **27**, 2165-2173 (1994)

- 15 ➤ les sulfobétaines dérivées des 2-vinylpyridine et 4-vinylpyridine, comme la 2-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine (2SPV), commercialisée par RASCHIG sous le nom SPV,

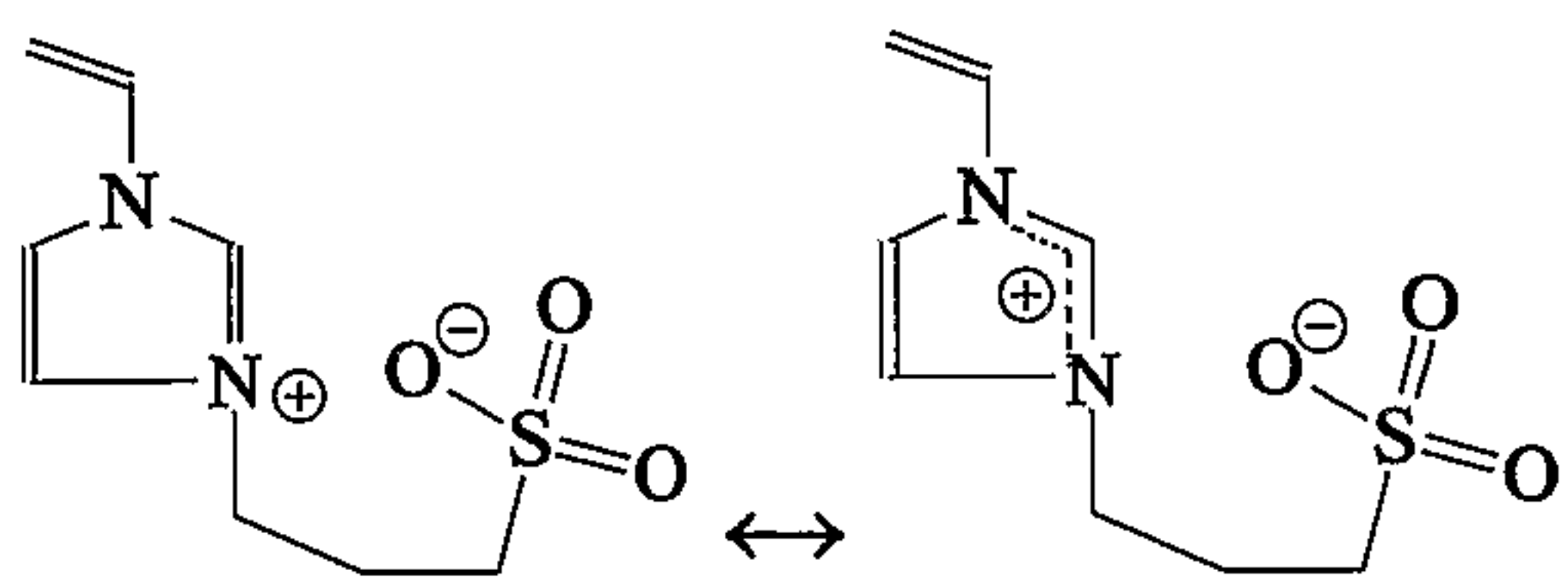


- 20 et la 4-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine (4SPV) dont la synthèse est décrite dans l'article «Evidence of ionic aggregates in some ampholytic polymers by transmission electron microscopy», V. M. Castaño and A. E. González, J. Cardoso, O. Manero and V. M. Monroy, J. Mater. Res., **5** (3), 654-657 (1990) :

14

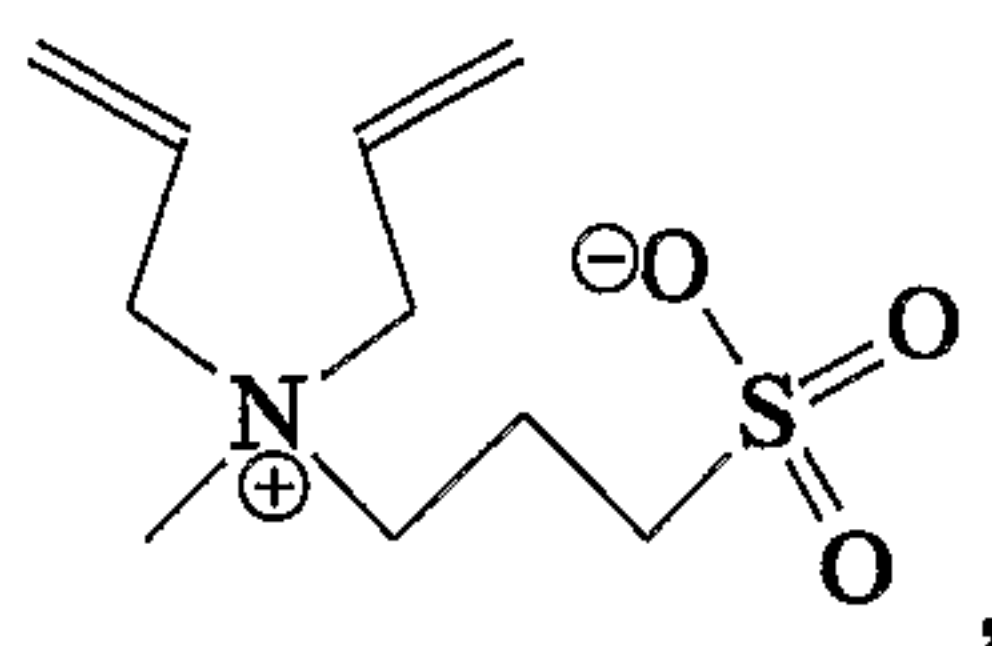


➤ la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium bétaine :



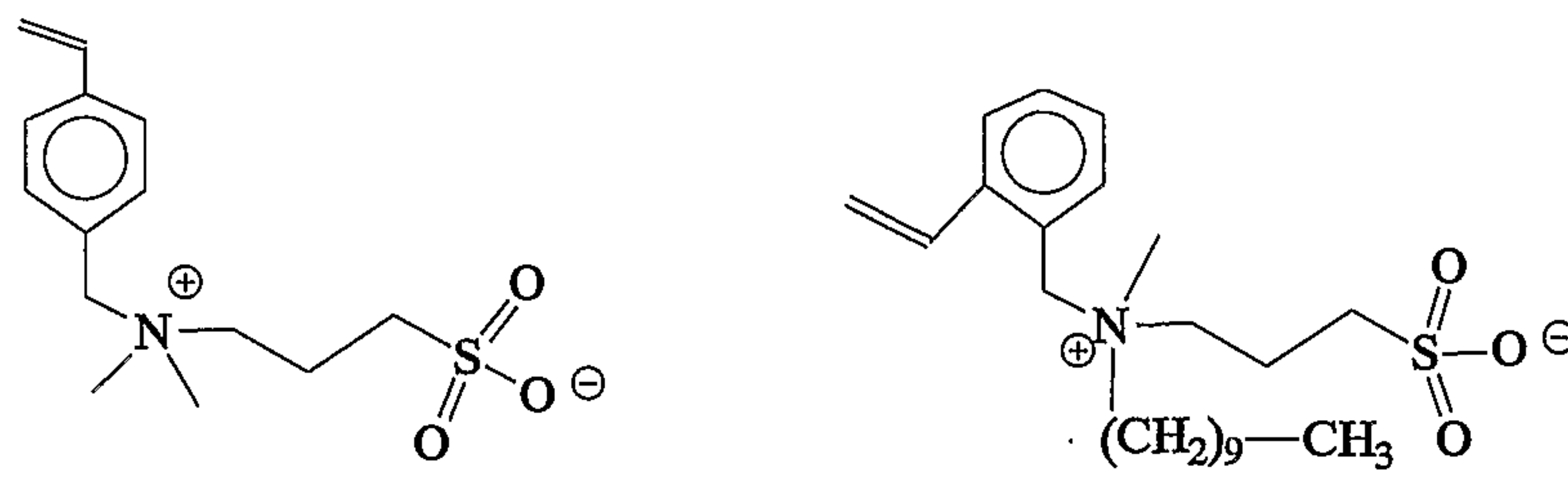
5 dont la synthèse est décrite dans l'article "Aqueous solution properties of a poly(vinyl imidazolium sulphobetaine)", J. C. Salamone, W. Volkson, A.P. Oison, S.C. Israel, Polymer, **19**, 1157-1162 (1978)

10 • les alkyl ou hydroxyalkyl sulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl allyliques, comme la sulfopropyl méthyl diallyl ammonium bétaine :



15 dont la synthèse est décrite dans l'article «New poly(carbobetaine)s made from zwitterionic dialkylammonium monomers », Favresse, Philippe ; Laschewsky, Andre , Macromolecular Chemistry and Physics , **200**(4), 887-895 (1999).

• les alkyl ou hydroxyalkyl sulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl styréniques, comme :

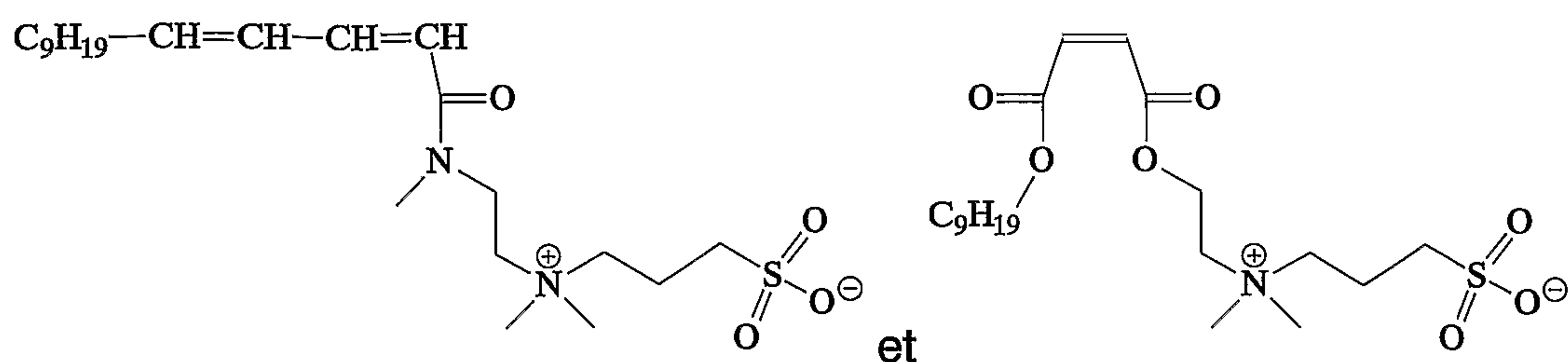


20

dont la synthèse est décrite dans l'article «Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers : Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts », P. Koberle and A. Laschewsky, Macromolecules **27**, 2165-2173 (1994).

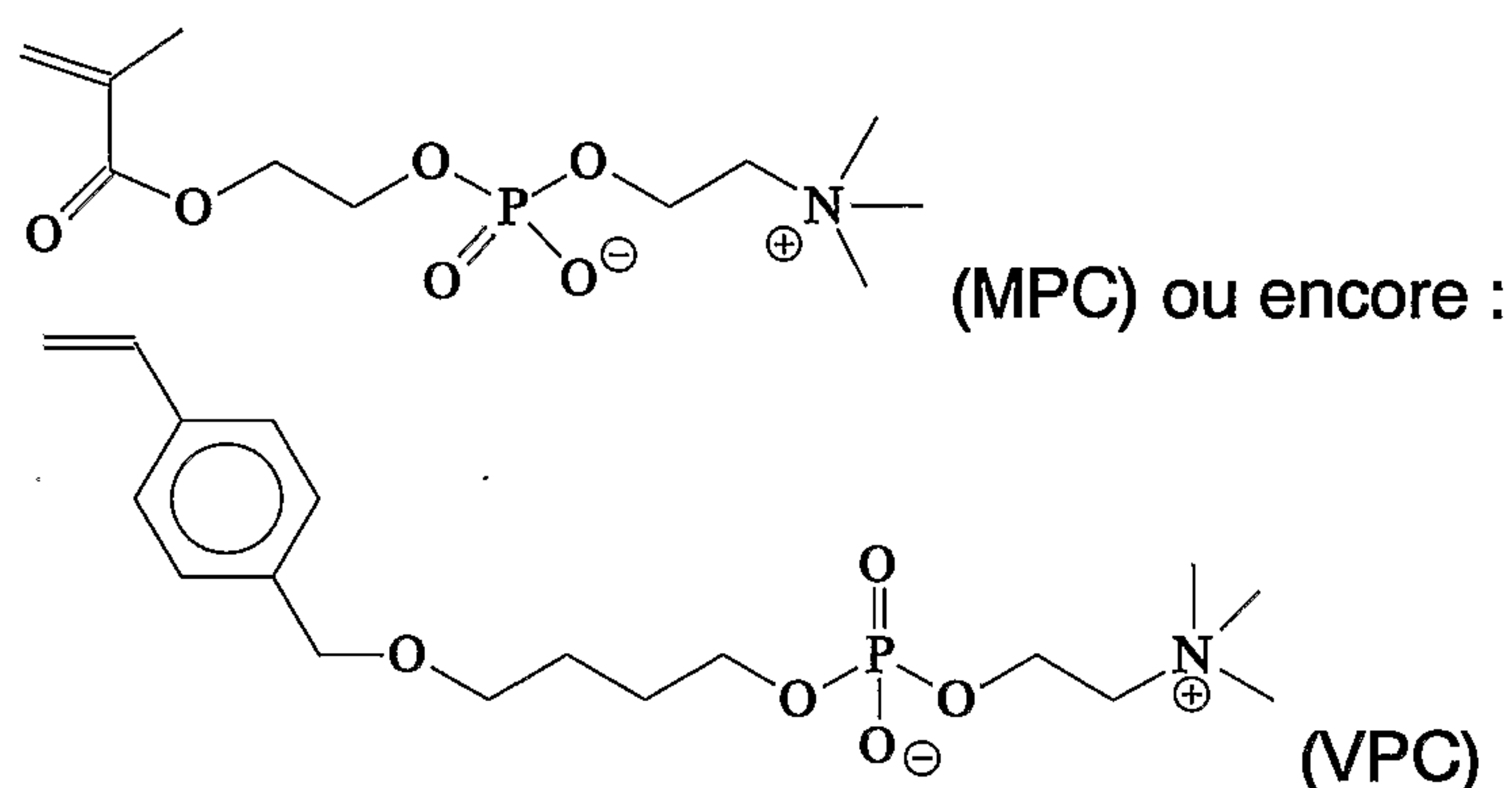
25 • les bétaines issues de diènes et d'anhydrides éthyléniquement insaturés comme :

15



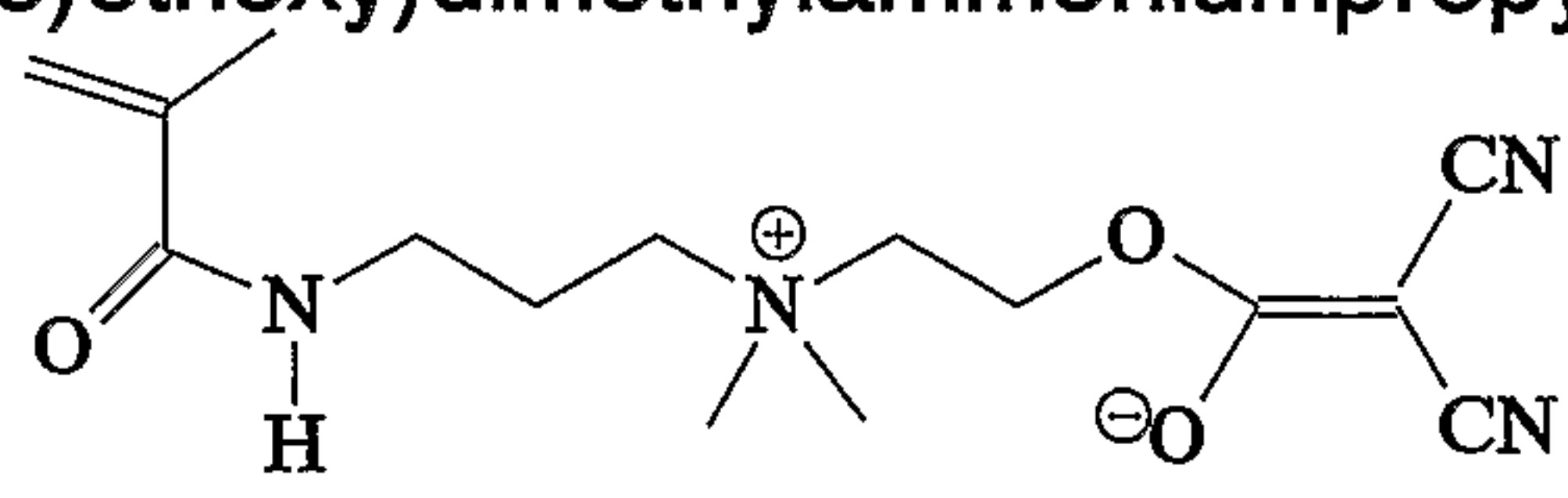
dont la synthèse est décrite dans l'article «Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers : Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts », P. Koberle and A. Laschewsky, *Macromolecules* 27, 2165-2173 (1994)

- les phosphobétaines, comme :



10 La synthèse du MPC et du VPC est décrite dans EP 810 239 B1 (Biocompatibles, Alister et al.)

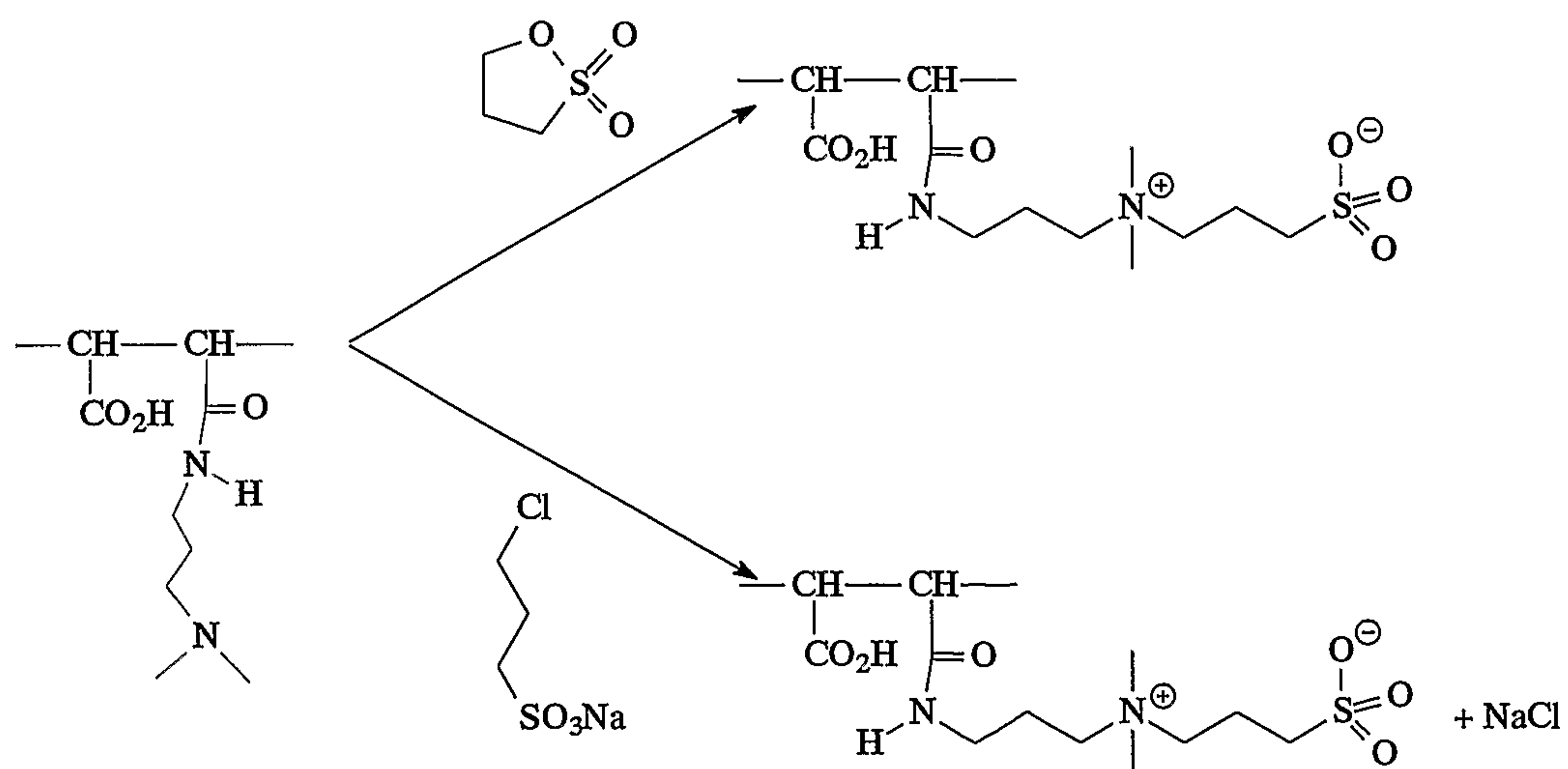
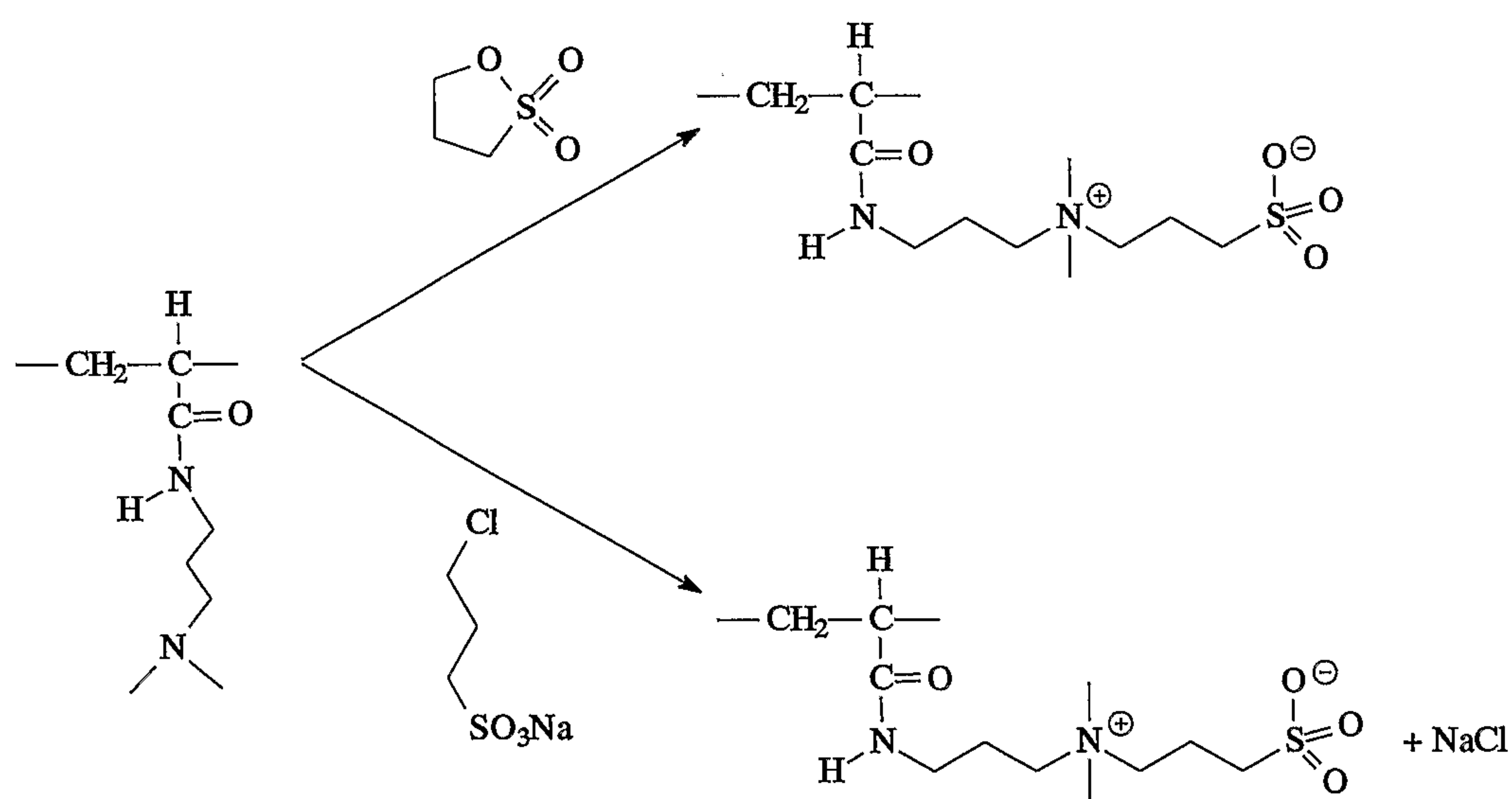
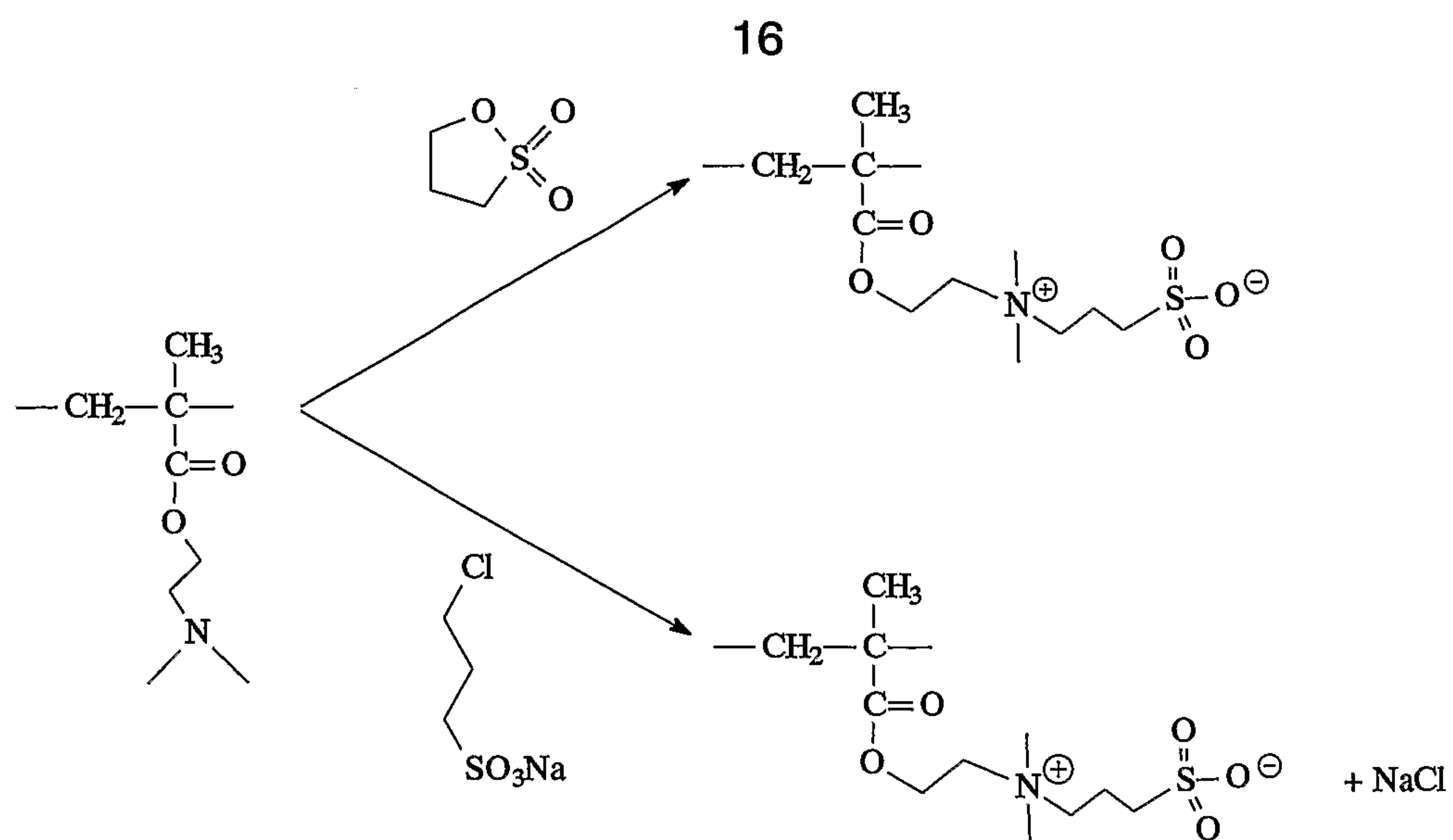
- les bétaines issues d'acétals cycliques, comme le ((dicyanoéthanolate)éthoxy)diméthylammoniumpropylméthacrylamide :



15 dont la synthèse décrite par M-L. Pujol-Fortin et al dans l'article «Poly(ammonium alkoxydicyanatoethenolates) as new hydrophobic and highly dipolar poly(zwitterions). 1. Synthesis», *Macromolecules* 24, 4523-4530 (1991).

20 Ladite polybétaine (B) selon l'invention, peut également être obtenue de manière connue par modification chimique d'un polymère dit polymère précurseur. Ainsi une polysulfobétaine peut être obtenue par modification chimique, à l'aide d'une sultone (propanesultone, butanesultone), d'un halogenoalkylsulfonate ou de tout autre composé électrophile sulfonaté, d'un polymère à fonctions amines pendantes.

25 Quelques exemples de synthèse sont donnés ci-après :



Les principales voies d'accès aux polysulfobétaïnes par modification chimique de polymère précurseur par les sultones et les halogenoalkylsulfonates sont décrites notamment dans les documents suivants :

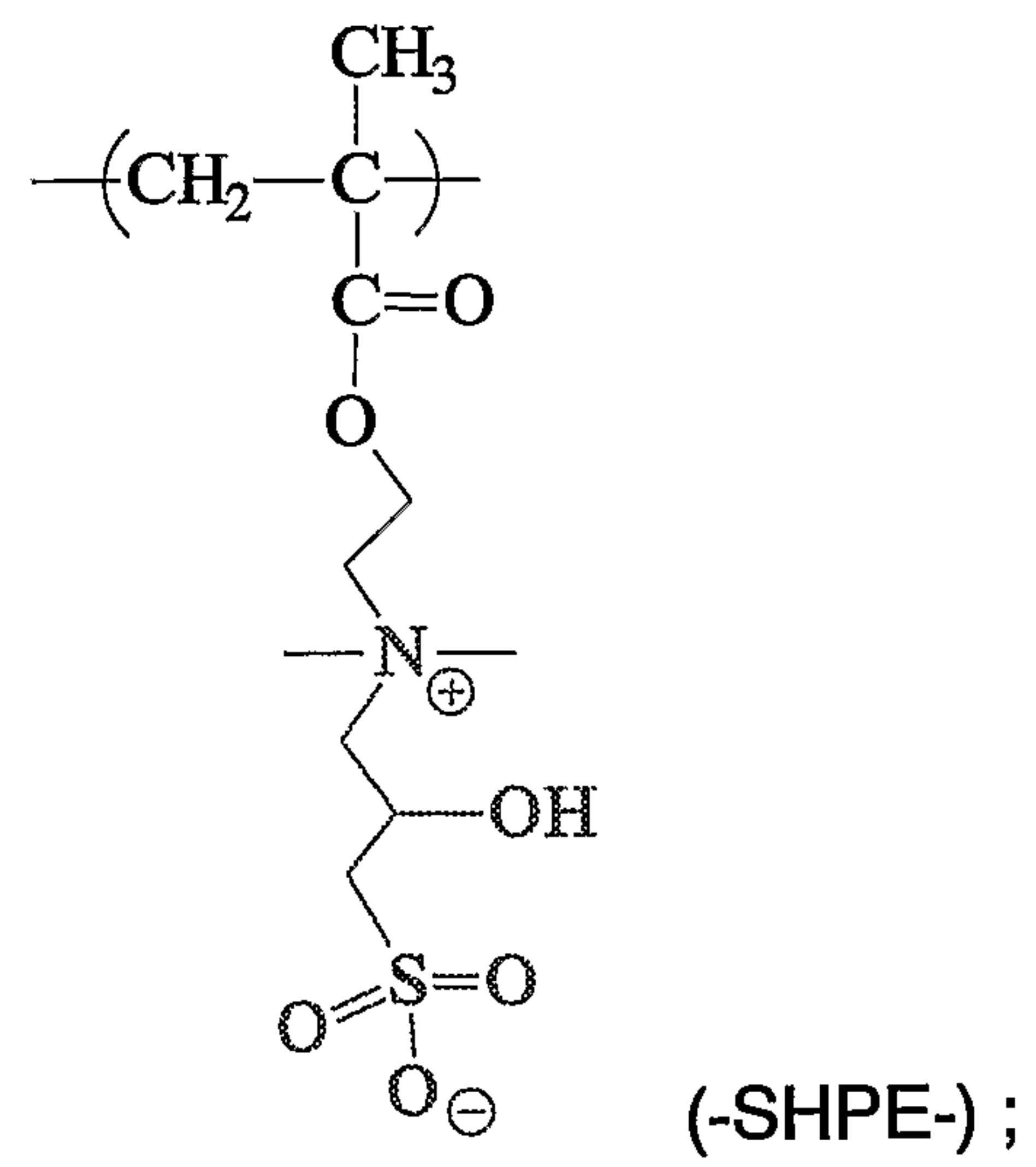
- . "Synthesis and aqueous solution behaviour of copolymers containing sulfobetaine moieties in side chains", I.V. Berlinova, I.V. Dimitrov, R.G. Kalinova, N.G. Vladimirov, *Polymer* **41**, 831-837 (2000)
- . "Poly(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers: 3. Synthesis and dilute aqueous solution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

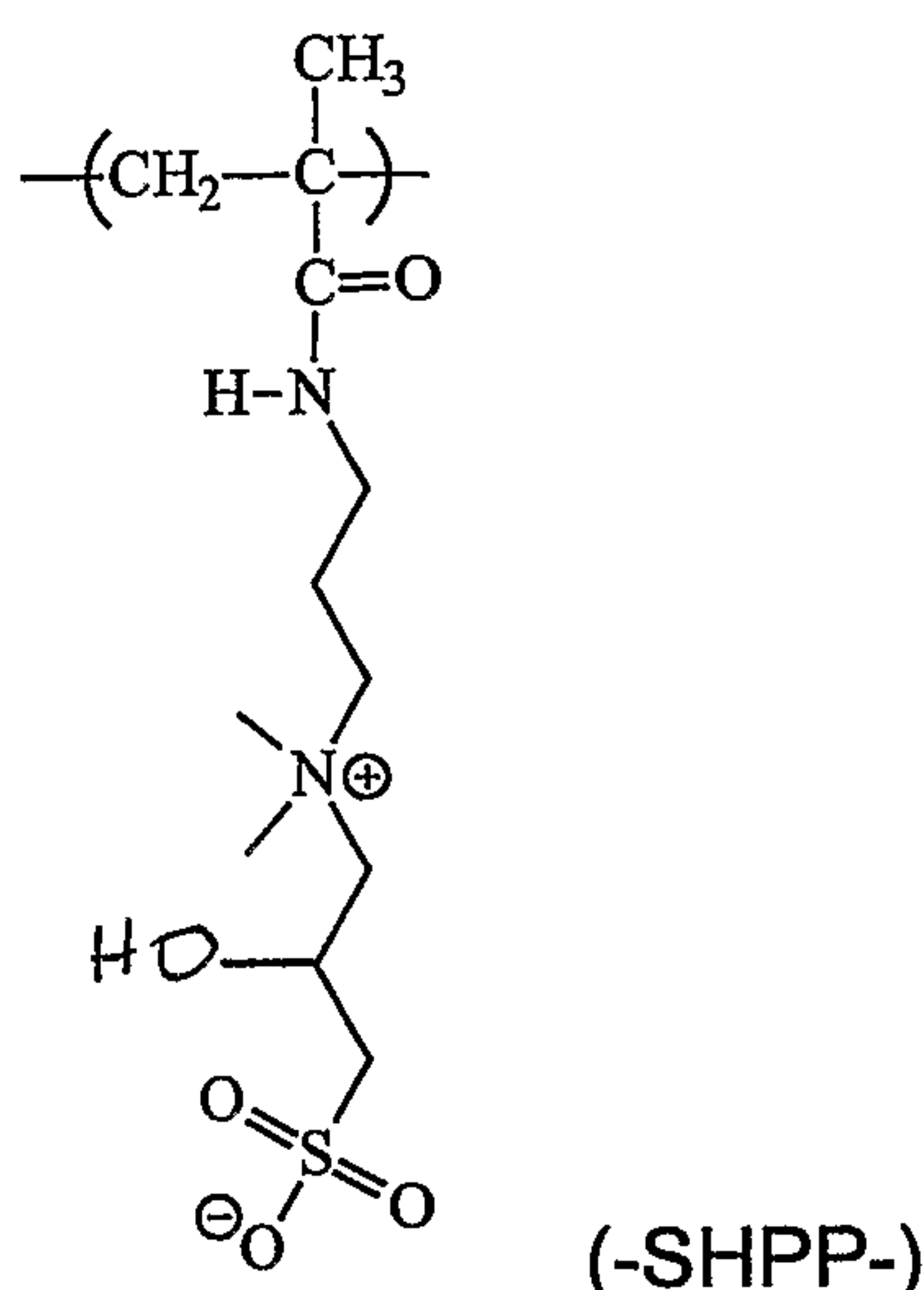
La préparation de polyphosphonato- et phosphinatobétaïnes par modification chimique est reportée dans «New polymeric phosphonato-, phosphinato- and carboxybétaïnes», T. Hamaide, *Makromolecular Chemistry* **187**, 1097-1107 (1986).

D'une manière préférentielle, la polybétaïne B est choisie parmi les alkylsulfonates ou hydroxyalkylsulfonates de dialkylammonium alkyl methacrylates ou méthacrylamides et les sulfobétaïnes dérivées d'une vinylpyridine. Encore plus préférentiellement, il s'agit des alkylsulfonates ou hydroxyalkylsulfonates de dialkylammonium méthacrylamides.

Ainsi, d'une manière préférentielle, la polybétaïne B est choisie parmi :

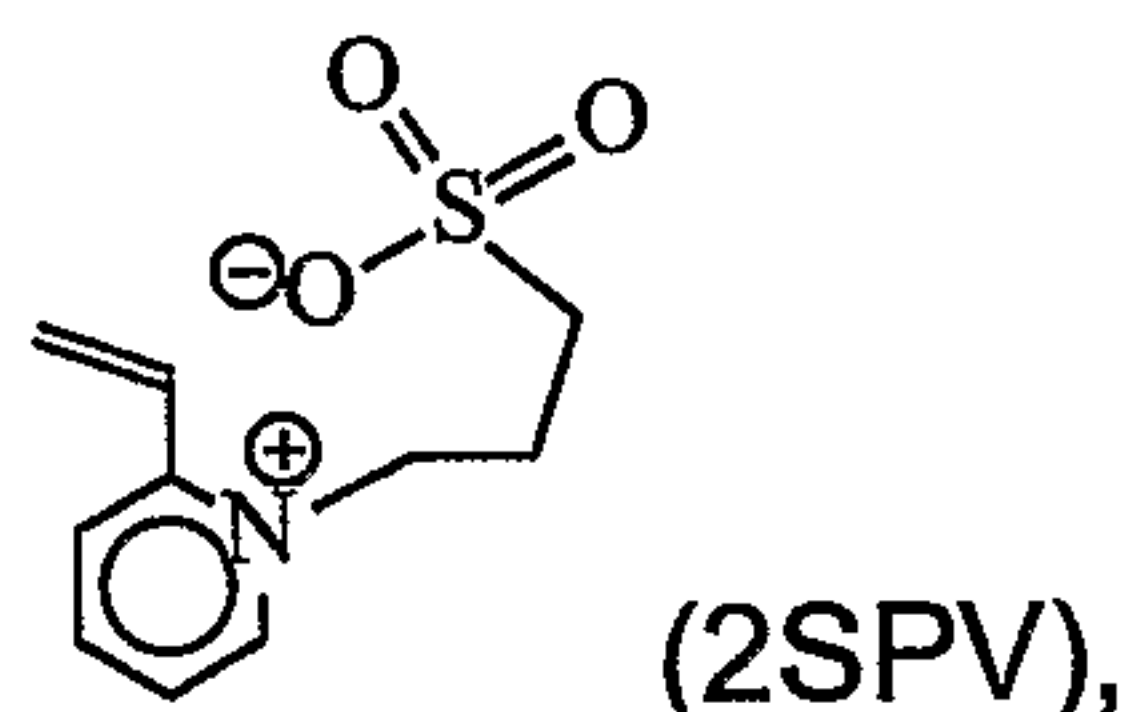
- les homopolymères formés d'unités bêtaïnes choisies parmi celles de formules (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) et (-SHPP-) suivantes





- les homopolymères de sulfobétaïne dérivée de 2-vinylpyridine de formule

5



- les copolymères formés d'unités bétaines dont deux au moins sont différentes et choisies parmi celles de formules (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) et (-SHPP) ci-dessus
- 10 • les copolymères formés d'unités bétaines semblables ou différentes choisies parmi celles de formules (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) et (-SHPP-) ci-dessus et d'unités acide méthacrylique, la quantité d'unités acide méthacrylique représentant moins de 50% molaire, de préférence moins de 30% molaire desdits copolymères.
- 15 Tout préférentiellement, les homopolymères ou copolymères comprenant des unités bétaines choisies parmi celles de formules (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) et (-SHPP-) présentent une masse molaire moyenne en masse absolue (M_w) allant de 10 000 à 150 000 g/mol.

20 La composition nettoyante ou rinçante selon l'invention comprend en outre au moins un agent tensioactif. Celui-ci peut être non-ionique, anionique, amphotère, zwitterionique ou cationique.

Parmi les agents tensioactifs anioniques, on peut citer à titre d'exemple :

- les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_{8-20} , de préférence en C_{10-16} , R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-,
- 25

tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C₁₄-C₁₆ ; les alkylsulfates de formule ROSO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈ (tels que les sels d'acides gras dérivés du coprah et du suif), M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

10 les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

20 les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates, les monoglycérides sulfates, et les condensats de chlorure d'acides gras avec des hydroxyalkylsulfonates ; le cation peut être un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...).

-les alkylphosphates, les phosphates esters alkylés ou alkylarylés comme les RHODAFAC[†] RA600, RHODAFAC[†] PA15 ou RHODAFAC[†] PA23 commercialisés par la société RHODIA ; le cation peut être un métal alcalin

† (marques de commerce)

(sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...).

Une description d'agents tensioactifs non-ioniques est donnée dans US-A-4,287,080 et US-A-4,470,923. On peut citer en particulier les condensats d'oxyde d'alkylène, notamment d'oxyde d'éthylène et éventuellement de propylène avec des alcools, des polyols, des alkylphénols, des esters d'acides gras, des amides d'acides gras et des amines grasses ; les amines-oxydes, les dérivés de sucre tels que les alkylpolyglycosides ou les esters d'acides gras et de sucres, notamment le monopalmitate de saccharose ; les oxydes de phosphine tertiaire à longue chaîne (de 8 à 28 atomes de carbone) ; les dialkylsulfoxydes ; les copolymères séquencés de polyoxyéthylène et de polyoxypropylène ; les esters de sorbitan polyalkoxylés ; les esters gras de sorbitan, les poly(oxyde d'éthylène) et amides d'acides gras modifiés de manière à leur conférer un caractère hydrophobe (par exemple, les mono- et diéthanolamides d'acides gras contenant de 10 à 18 atomes de carbone).

On peut citer tout notamment

- les acides carboxyliques aliphatiques en C₈-C₁₈ polyoxyalkylénés contenant de 2 à 50 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène et/ou oxypropylène), en particulier ceux en C₁₂ (moyenne) ou en C₁₈ (moyenne)
- les alcools aliphatiques en C₆-C₂₄ polyoxyalkylénés contenant de 2 à 50 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène et/ou oxypropylène), en particulier ceux en C₁₂ (moyenne) ou en C₁₈ (moyenne) ; on peut mentionner les 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
- les amine oxydes comme le dodécyl di(2-hydroxyéthyl)amine oxyde
- les phosphine oxydes, comme le tétradécyl diméthyl phosphine oxyde

Parmi les agents tensioactifs amphotères, on peut mentionner

† (marques de commerce)

- les alkyl iminopropionates ou iminodipropionates de sodium, comme les Mirataine[†]H2C HA et Mirataine[†]JC HA de Rhodia.
- les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone, comme le Miranol[†]C2M Conc NP commercialisé par RHODIA
- les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC[†]XL[®] commercialisé par RHODIA, AMPHOLAC[†]7T/X[®] et AMPHOLAC[†]7C/X[®] commercialisés par BEROL NOBEL.

Parmi les agents tensioactifs zwitterioniques on peut citer ceux décrits dans U.S. 5,108,660,

- 10 Les tensioactifs zwitterioniques préférés sont alkyldiméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthyl-bétaines, les alkyldiméthylsulfobétaines ou les alkylamidopropyldiméthyl-sulfobétaines comme le Mirataine[†]JCHA ou H2CHA, le Mirataine[†]CBS commercialisés par Rhodia ou des ceux du même type commercialisés par Sherex Company sous le nom de "Varion CADG Betaine"[†]et "Varion CAS Sulfobetaine", les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.

D'autres tensioactifs zwitterioniques sont également décrits dans US-A-4,287,080, et dans US-A- 4,557,853.

Parmi les agents tensioactifs cationiques, on peut citer notamment les sels d'ammonium quaternaires de formule



où

- R^1 , R^2 et R^3 , semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué par une plusieurs fonction(s) hydroxyle(s), ou peuvent former ensemble avec l'atome d'azote N^+ au moins un cycle aromatique ou hétérocyclique
- R^4 représente un groupe alkyle ou alkényle en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₂-C₂₂, un groupe aryle ou benzyle, et

† (marques de commerce)

22a

- X^- est un anion solubilisant tel que halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou alkylsulfate (méthylsulfate), carboxylate (acétate, propionate, benzoate), alkyl ou arylsulfonate.

On peut mentionner en particulier les bromures de dodécyltriméthylammonium, de tétradécyltriméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, le chlorure de stéaryl pyridinium, le RHODAQUAT® TFR et le RHODAMINE[†]® C15 commercialisés par RHODIA, le chlorure de cétyltriméthylammonium (Dehyquart[†]ACA et/ou AOR de Cognis), le chlorure de cocobis(2-hydroxyéthyl)éthylammonium (Ethoquad[†]C12 de Akso Nobel).

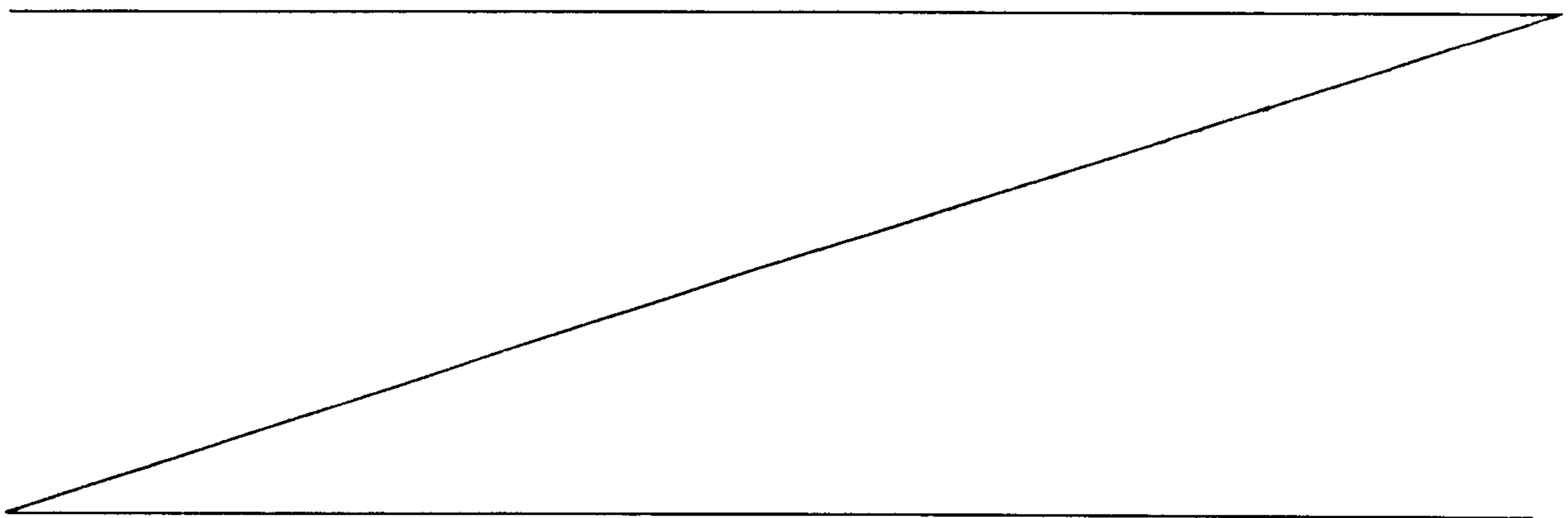
Peuvent également être cités d'autres agents tensioactifs cationiques comme :

- les sels d'ammonium quaternaires de formule



où

- $R^{1'}$ et $R^{2'}$, semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s), ou peuvent former ensemble avec l'atome d'azote N^+ un cycle hétérocyclique
- $R^{3'}$ et $R^{4'}$ représentent un groupe alkyle ou alkényle en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₂, un groupe aryle ou benzyle, et
- X^- est un anion tel que halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou alkylsulfate (méthylsulfate), carboxylate (acétate, propionate, benzoate), alkyl ou arylsulfonate.



† (marques de commerce)

On peut mentionner en particulier : les chlorures de dialkyldiméthyl ammonium comme le ditallow diméthyl ammonium chlorure ou méthylsulfate ..., les chlorures d'alkylbenzyldiméthylammonium.

- les sels de C₁₀-C₂₅alkylimidazolium comme les méthylsulfates de C₁₀-C₂₅alkylimidazolinium
- les sels de polyamines substituées comme le N-tallow-N,N',N',tri-éthanol-1,3-propylènediamine dichlorure ou diméthylsulfate, N-tallow-N,N,N',N',N'-pentaméthyl-1,3-propylène diamine dichlorure.

Des exemples supplémentaires de tensioactifs appropriés sont des composés généralement utilisés en tant qu'agents tensioactifs désignés dans les manuels bien connus "Surface Active Agents", volume I par Schwartz et Perry et "Surface Active Agents and Detergents", volume II par Schwartz, Perry et Berch.

Les agents tensioactifs peuvent représenter de 0,005 à 60 %, notamment de 0,5 à 40% du poids de la composition de l'invention, ce en fonction de la nature du ou des agent(s) tensioactif(s) et de la destination de la composition nettoyante.

Avantageusement, le rapport pondéral polybétaïne (B) / agent(s) tensioactif(s), est compris entre 1/1 et 1/1000, avantageusement 1/2 et 1/200.

La composition nettoyante ou rinçante selon l'invention, peut en outre comprendre au moins un additif autre, notamment choisi parmi les additifs usuels présents dans les compositions de nettoyage ou de rinçage des surfaces dures.

On peut notamment citer :

- ◆ des agents chélatants, notamment du type phosphonates organiques et aminophosphonates hydrosolubles tels que les
 - éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates,
 - aminotri(méthylène diphosphonate)
 - vinyldiphosphonates
 - sels des oligomères ou polymères de l'acide vinylphosphonique ou vinyldiphosphonique
 - sels de co-oligomères ou copolymères statistiques de l'acide vinylphosphonique ou vinyldiphosphonique et de l'acide acrylique et/ou de l'anhydride maléïque et/ou de l'acide vinylsulfonique et/ou de l'acrylamidométhylpropane sulfonique
 - sels d'acides polycarboxyliques phosphonés
 - polyacrylates à terminaison(s) phosphonate(s)
 - sels de cotélomères de l'acide vinylphosphonique ou vinyldiphosphonique et d'acide acrylique

comme ceux de la gamme BRIQUEST^{®†} ou MIRAPOL[†] A300 ou 400 de RHODIA (à raison de 0 à 10 %, de préférence de 0 à 5% du poids total de composition nettoyante);

◆ des agents séquestrants ou antitartre comme

- les acides polycarboxyliques ou leurs sels hydrosolubles et les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques tels que les
 - éthers polycarboxylates ou hydroxypolycarboxylates
 - acides polyacétiques ou leurs sels (acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine tétraacétique, acide diéthylènetriamine pentaacétique, éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates),
 - sels d'acides alkyl C₅-C₂₀ succiniques
 - esters polyacétals carboxyliques
 - sels d'acides polyaspartiques ou polyglutamiques
 - acide citrique, acide adipique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels
- des copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homopolymères d'acide acrylique, tels que le Rhodoline[†] DP 226 35 de Rhodia et le Sokalar[†] CP5 de BASF (à raison de 0 à 10 %, du poids total de ladite composition nettoyante) ;
- des polyvinylstyrènes sulfonés ou leurs copolymères avec l'acide acrylique, méthacrylique ...

(à raison de 0 à 10 %, du poids total de composition nettoyante);

◆ des "builders" (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) minéraux du type :

- polyphosphates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines tels que le RHODIAPHOS[†] HD7 commercialisé par la société RHODIA, (à raison de 0 à 70 % du poids total de composition nettoyante) ;
- pyrophosphates de métaux alcalins

† (marques de commerce)

- silicates de métaux alcalins, de rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ pouvant aller de 1 à 4, de préférence de 1,5 à 3,5, tout particulièrement de 1,7 à 2,8 ; il peut s'agir de silicates amorphes ou de silicates lamellaires comme les phases α -, β -, γ - et δ - de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, commercialisées sous les références NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 et NaSKS-6 par CLARIANT ;
- borates, carbonates, bicarbonates, sesquicarbonates alcalins ou alcalino-terreux (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition nettoyante) ;
- cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins de rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ pouvant aller de 1,5 à 3,5, et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) ; on peut citer en particulier les cogranulés dans lesquels la teneur pondérale en eau associée au silicate par rapport au silicate sec est d'au moins 33/100, le rapport pondéral du silicate au carbonate pouvant aller de 5/95 à 45/55, de préférence de 15/85 à 35/65, tels que décrits dans EP-A-488 868 et EP-A-561 656, comme le NABION[†] 15 commercialisé par la société RHODIA ;

(la quantité totale de "builders" pouvant représenter jusqu'à 90% du poids total de ladite composition nettoyante ou rinçante) ;

- ◆ des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non à des activateurs de blanchiment acétylés comme la N, N, N', N'-tétraacétyl-éthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type chloroisocyanurates, ou des produits chlorés du type hypochlorites de métaux alcalins, ou de l'eau oxygénée (à raison de 0 à 30 % du poids total de ladite composition nettoyante)
- ◆ des charges du type sulfate de sodium, chlorure de sodium, carbonate de sodium ou de calcium, kaolin, silice, à raison de 0 à 50 % du poids total de ladite composition ;
- ◆ des catalyseurs de blanchiment contenant un métal de transition, les complexes de fer, manganèse et cobalt notamment, comme ceux du type $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeN}_4\text{py})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{Co}^{\text{III}})(\text{NH}_3)_5(\text{OAc})](\text{OAc})_2$, décrits dans 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 et

† (marque de commerce)

96/23861 (à raison de 0 à 5 % du poids total de ladite composition nettoyante)

- ◆ des agents influant sur le pH de la composition, solubles dans le milieu nettoyant ou rinçant, notamment

- des additifs alcalinisants phosphates de métaux alcalins, carbonates, perborates, hydroxydes de métaux alcalins) ou
- des additifs acidifiants éventuellement nettoyants comme les acides minéraux (acide phosphoriques, polyphosphoriques, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique), les acides carboxyliques ou polycarboxyliques (acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique et tartrique) ou des sels d'acides comme le bisulfate de sodium, bicarbonates et sesquicarbonates de métaux alcalins.

- ◆ des polymères utilisés pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation, comme les dérivés de cellulose ou de guar (carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylguar, carboxy-méthylguar, carboxyméthylhydroxypropyl-guar...), la gomme xanthane, le succinoglycane (RHEOZAN^{®†} commercialisé par RHODIA), la gomme caroube, les carragénanes (à raison de 0 à 2 % du poids total de ladite composition nettoyante)

- ◆ des agents hydrotropes, comme les alcools courts en C₂-C₈, en particulier l'éthanol, les diols et glycols comme le diéthylène glycol, dipropylène-glycol, le xylène sulfonate de sodium, le naptalène sulfonate de sodium (à raison de 0 à 10g pour 100g de ladite composition nettoyante)

- ◆ des agents hydratants ou humectants pour la peau comme le glycérol, l'urée ou des agents protecteurs de la peau, comme les protéines ou hydrolysats de protéines, les huiles végétales comme l'huile de soja, les polymères cationiques comme les dérivés cationiques du guar (JAGUAR[†] C13S[®], JAGUAR[†] C162[®], HICARE[†] 1000[®] commercialisés par la société RHODIA, (à raison de 0 à 40% du poids total de ladite composition nettoyante)

† (marques de commerce)

26a

♦ des biocides ou désinfectants comme

- les biocides cationiques, par exemple

* les sels de monoammonium quaternaire tels que

- les chlorures de coco-alkyl benzyl diméthylammonium, de C₁₂-C₁₄ alkyl benzyl diméthylammonium, de coco-alkyl dichlorobenzyl diméthylammonium, de tetradecyl benzyl diméthylammonium, de didécyl diméthylammonium, de dioctyl diméthylammonium

- les bromures de myristyl triméthylammonium, de cétyl triméthylammonium

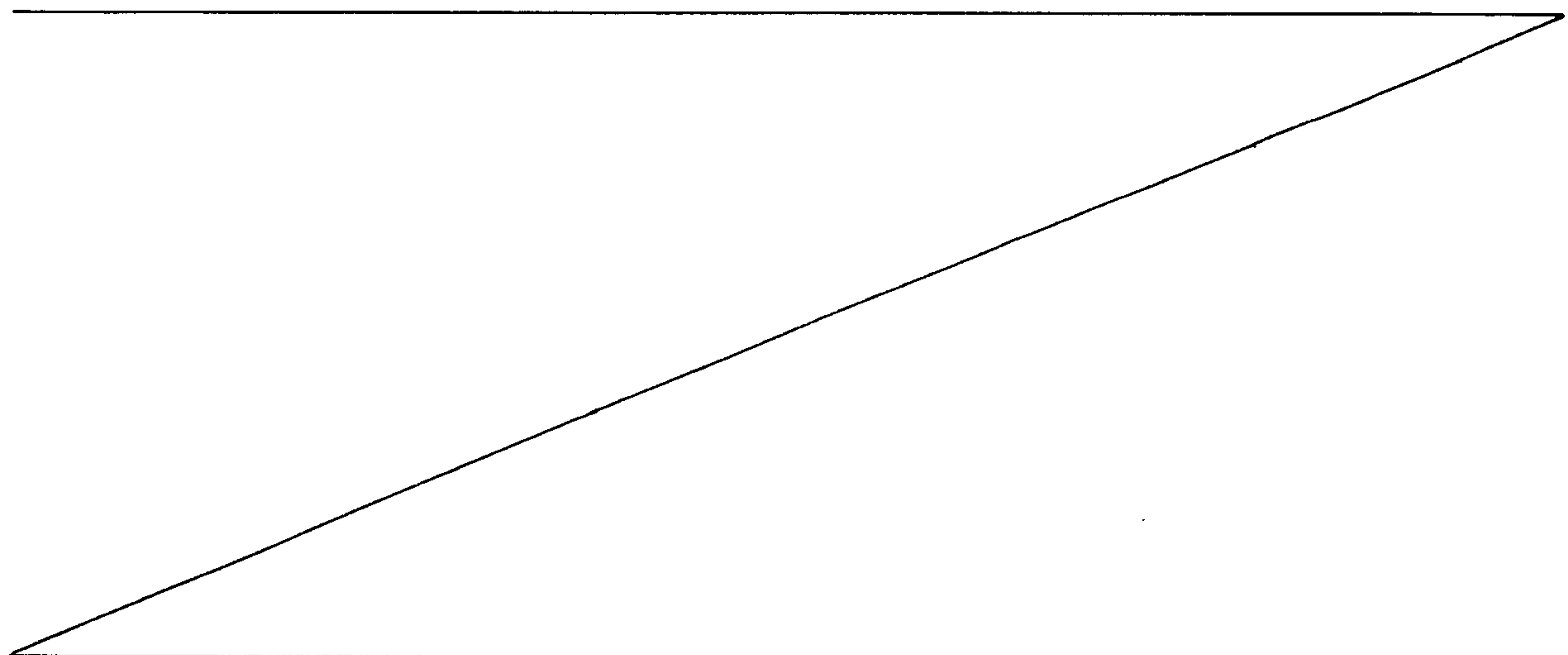
* les sels d'amines hétérocycliques monoquaternaires tels que les chlorures de laurylpyridinium, de cétylpyridinium, de C₁₂-C₁₄ alkyl benzyl imidazolium

10 * les sels d'alkyl gras triphényl phosphonium comme le bromure de myristyl triphényl phosphonium

* les biocides polymères, comme ceux dérivés de la réaction

- de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine ou de la diéthylamine
- de l'épichlorhydrine et de l'imidazole
- du 1,3-dichoro-2-propanol et de la diméthylamine
- du 1,3-dichoro-2-propanol et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol
- du dichlorure d'éthylène et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol
- du bis (2-chloroéthyl)ether et de la N,N'-bis(diméthylaminopropyl) urée ou thiourée
- les chlorhydrates de polymère de biguanidine, comme le VANTOCIL IB[†]

20



* (marque de commerce)

- 5

 - les biocides amphotères comme les dérivés de N-(N'-C₈-C₁₈alkyl-3-aminopropyl)-glycine, de N-(N'-(N"-C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl)-glycine, de N,N-bis(N'-C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-glycine, tels que le (dodécyl) (aminopropyl) glycine, le (dodécyl) (diéthylènediamine) glycine
 - les amines comme la N-(3-aminopropyl)-N-dodecyl-1,3-propanediamine
 - les biocides halogénés comme les iodophores et sels d'hypochlorites, tels que le dichloroisocyanurate de sodium
 - les biocides phénoliques comme le phénol, le résorcinol, les crésols,
- 10

 - l'acide salicylique
 - les biocides hydrophobes comme
 - le parachlorométaxylénol, le dichlorométaxylénol
 - le 4-chloro-m-crésol
 - le résorcinol monoacétate
- 15

 - les mono- ou poly-alkyl ou aryl phénols, crésols ou résorcinols, comme l'o-phenyl-phénol, le p-tert-butyl-phénol, le 6-n-amyl-m-crésol,
 - les alkyl et/ou aryl chloro ou bromophénols, comme l'o-benzyl-p-chlorophénol
 - les diphényléthers halogénés, comme le 2',4,4'-trichloro-2-hydroxy-diphényl éther (triclosan), le 2,2'-dihydroxy-5,5'-dibromo-diphényl éther.
- 20

 - le chlorophénésine (éther p-chloro-phénylglycérique).

à raison de 0 à 5% du poids total de ladite composition nettoyante.

- ♦ des solvants ayant une bonne activité nettoyante ou dégraissante, comme

 - les alkylbenzenes de type octyl benzene,
 - les oléfines ayant un point d'ébullition d'au moins 100°C, comme les
- 25

 - alpha-olefines, préférentiellement le 1-decene or 1-dodecene
 - les éthers de glycol de formule générale, R₁ O(R₂O)_mH où R₁ est un groupe alkyle présentant de 3 à 8 carbones et chaque R₂ est soit un ethylene ou propylene et m est un nombre qui varie de 1 à 3 ; on peut citer les monopropyleneglycol monopropyl ether, dipropyleneglycol
- 30

 - monobutyl ether, monopropyleneglycol monobutyl ether, diethyleneglycol monohexyl ether, monoethyleneglycol monohexyl ether, monoethyleneglycol monobutyl ether et leurs mélanges.
 - les diols présentant de 6 à 16 atomes de carbone dans leur structure moléculaire ; les diols sont particulièrement intéressants car en plus
- 35

 - de leur propriétés dégraissantes, ils peuvent aider à éliminer les sels de calcium (savons) ; les diols contenant de 8 à 12 atomes de carbone sont préférés, tout préférentiellement le 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol.

- d'autres solvants tels que l'huile de pin, les terpenes d'orange, l'alcool benzylique, le n-hexanol, les esters phatliques alcools possédant 1 à 4 atomes de carbone, le butoxy propanol, le Butyl Carbitol et le 1(2-n-butoxy-1-methylethoxy)propane-2-ol aussi appelé butoxy propoxy propanol ou dipropylene glycol monobutyl ether, le diglycol hexyl (Hexyl Carbitol), butyl triglycol, les diols comme le 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, et leurs mélanges.
- 5
- (à raison de 0 à 30% du poids total de ladite composition nettoyante)
- 10 ♦ des nettoyants industriels comme les solutions de sels alcalins du type phosphates, carbonates, silicates ... de sodium, potassium, (à raison de 0 à 50% du poids total de ladite composition nettoyante)
- 15 ♦ les solvants organiques hydrosolubles peu nettoyants comme le methanol, l'ethanol, l'isopropanol, l'ethylene glycol, le propylene glycol, et leur mélanges, (à raison de 0 à 40% du poids total de ladite composition nettoyante)
- 20 ♦ des cosolvants comme la monoéthanolamide et/ou les béta-aminoalcanols, particulièrement intéressants dans les compositions de pH supérieur à 11, tout particulièrement supérieur à 11,7, car ils aident à réduire la formation de films et de traces sur les surfaces dures (ils peuvent être mis en œuvre à raison de 0,05 à 5% du poids de la composition nettoyante) ; des systèmes solvants comprenant de la monoéthanolamide et/ou des béta-aminoalcanols sont décrits dans US 5,108,660.
- 25 ♦ des agents antimousses comme les savons notamment. Les savons sont des sels alcalins d'acides gras, notamment les sels de sodium, potassium, ammonium et d'alcanol ammonium d'acides gras supérieurs contenant environ de 8 à 24 atomes de carbone, et de préférence d'environ 10 à environ 20 atomes de carbone ; on peut notamment citer les sels de mono-, di- et triéthanolamine de sodium et de potassium ou de mélanges d'acides gras dérivés de l'huile de coprah et d'huile de noix broyée. La quantité de
- 30 savon peut être d'au moins 0,005 % en poids, de préférence de 0,5 % à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition. Des exemples supplémentaires de matériaux de régulation de la mousse sont les solvants organiques, la silice hydrophobe, l'huile de silicone et les hydrocarbures.
- 35 ♦ des abrasifs, comme la silice, le carbonate de calcium
- ♦ des additifs divers tels que des enzymes, des parfums, des colorants, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux, des conservateurs, des brillanteurs optiques, des agents opacifiants ou perlescents ...

Le pH de la composition faisant l'objet de l'invention ou le pH d'utilisation de ladite composition peut aller de 0,5 à 14, de préférence de 1 à 14.

Les compositions de type alcalin, de pH supérieur ou égal à 7,5, de préférence supérieur à 8,5 pour les applications ménagères (tout particulièrement de pH de 8,5 à 12, notamment de 8,5 à 11,5) sont particulièrement utiles pour l'enlèvement de salissures grasses et sont particulièrement bien adaptées au nettoyage de cuisine.

Elles peuvent comprendre de 0,001 à 5%, de préférence de 0,005 à 2% de leur poids de polybétaïne (B).

10 Les compositions alcalines comprennent généralement, à côté de la polybétaïne (B), au moins un additif choisi parmi

- un agent séquestrant ou antitartre (en quantité allant de 0 à 40%, de préférence de 1 à 40%, plus préférentiellement de 2 à 30% et tout particulièrement de 5 à 20% du poids de la composition)
- 15 • un biocide ou désinfectant cationique, notamment de type ammonium quaternaire, comme les chlorures de N-alkyl benzyl dimethyl ammonium, chlorure de N-alkyl dimethyl ethylbenzyl ammonium, halogénure de N-didecyldimethylammonium, et chlorure de di- N-alkyl dimethyl ammonium (en quantité pouvant aller de 0 à 60%, de préférence de 0 à 40%, plus
20 préférentiellement de 0 à 15% et tout particulièrement de 0 à 5% du poids de la composition)
- au moins un agent tensioactif non-ionique, amphotère, zwitterionique, ou anionique ou leur mélange ; lorsqu'un agent tensioactif cationique est présent, ladite composition comprend en outre préférentiellement un agent
25 tensioactif amphotère et/ou non-ionique (la quantité totale d'agents tensioactifs peut aller de 0 à 80%, de préférence de 0 à 50% , tout particulièrement de 0 à 35% du poids de la composition)
- si nécessaire, un agent de régulation de pH , en une quantité permettant d'atteindre, éventuellement après dilution ou mise en solution de la
30 composition, un pH d'utilisation allant de 7,5 à 13 ; l'agent de régulation de pH peut notamment être un système tampon comprenant de la monoethanolamine et/ou un beta-aminoalkanol et potentiellement mais préférentiellement des matériaux alcalins « co-tampon » du groupe de l'ammoniaque, des C2-C4 alkanolamines, des hydroxydes d'alcalins, silicates, borates, carbonates, bicarbonates et leur mélanges. Les cotampons
35 préférés sont les hydroxydes alcalins.
- de 0,5 à 98%, de préférence de 25 à 95%, tout particulièrement de 45 à 90% en poids d'eau

30

- un solvant organique nettoyant ou dégraissant, en quantité pouvant représenter de 0 à 60%, de préférence de 1 à 45%, tout particulièrement de 2 à 15% du poids de ladite composition
- 5 • un co-solvant comme la monoethanolamine et/ou les beta-aminoalkanols, en quantité pouvant représenter de 0 à 10%, de préférence de 0,05 à 10%, tout particulièrement de 0,05 à 5% du poids de ladite composition
- un solvant organique hydrosoluble peu nettoyant, en quantité pouvant représenter de 0 à 25%, de préférence de 1 à 20 %, tout particulièrement de 2 à 15% du poids de ladite composition
- 10 • éventuellement un agent de blanchiment, un parfum ou d'autres additifs usuels.

Lesdites compositions alcalines peuvent se présenter sous la forme d'une formule prête à l'emploi ou bien d'une formule sèche ou concentrée à diluer dans l'eau notamment, avant emploi ; elles peuvent être diluées de 1 à 10 000
15 fois, de préférence de 1 à 1000 fois avant emploi.

Avantageusement, une formulation pour le nettoyage des cuisines, comprend :

- de 0,001 à 1 % en poids de polybétaine (B)
 - de 1 à 10 % en poids de solvant hydrosoluble, l'isopropanol notamment
 - 20 • de 1 à 5 % en poids de solvant nettoyant ou dégraissant, le butoxypropanol notamment
 - de 0,1 à 2 % en poids de monoéthanolamine
 - de 0 à 5 % en poids d'au moins un agent tensioactif non cationique, de préférence amphotère ou non-ionique,
 - 25 • de 0 à 1 % en poids d'au moins un agent tensioactif cationique à propriété désinfectante (notamment mélange de n-alkyl dimethyl ethylbenzyl ammonium chloride et n-alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride),
- la quantité totale d'agent(s) tensioactif(s) représentant de 1 à 50 % en poids
- de 0 à 2 % en poids d'un diacide carboxylique comme agent antitartre
 - 30 • de 0 à 5 % d'un agent de blanchiment
 - et de 70 à 98 % en poids d'eau.

Le pH d'une telle formulation est de préférence de 7,5 à 13, plus préférentiellement de 8 à 12.

Les compositions de type acide, de pH inférieur à 5, sont particulièrement
35 utiles pour l'enlèvement de salissures de type minéral ; elles sont particulièrement bien adaptées au nettoyage de cuvettes de toilettes.

Elles peuvent comprendre de 0,001 à 5 %, de préférence de 0,01 à 2 % de leur poids de polybétaine (B).

Les compositions acides comprennent généralement, à côté de la polybétaine (B),

- un agent acide minéral ou organique (en quantité allant de 0,1 à 40%, de préférence de 0,5 à 20% et plus préférentiellement de 0,5 à 15% du poids de la composition)
- au moins un agent tensioactif non-ionique, amphotère, zwitterionique, ou anionique ou leur mélange ; (la quantité totale d'agents tensioactifs peut aller de 0,5 à 20%, de préférence de 0,5 à 10 % du poids de la composition)
- éventuellement un biocide ou désinfectant cationique, notamment de type ammonium quaternaire, comme les chlorures de N-alkyl benzyl dimethyl ammonium, chlorure de N-alkyl dimethyl ethylbenzyl ammonium, halogénure de N-didecyldimethylammonium, et chlorure de di- N-alkyl dimethyl ammonium (en quantité pouvant aller de 0,01 à 2% de préférence de 0,1 à 1% du poids de la composition)
- éventuellement un agent épaississant (en quantité allant de 0,1 à 3%, du poids de la composition)
- éventuellement un agent de blanchiment (en quantité allant de 1 à 10%, du poids de la composition)
- de 0,5 à 99 %, de préférence de 50 à 98 % en poids d'eau
- un solvant, comme le glycol ou un alcool, (en quantité pouvant aller de 0 à 10% de préférence de 1 à 5% du poids de la composition)
- éventuellement un parfum, un conservateur, un abrasif ou d'autres additifs usuels.

Lesdites compositions acides se présentent de préférence sous la forme d'une formule prête à l'emploi.

Avantageusement, une formulation pour le nettoyage des cuvettes de toilettes , comprend :

- de 0,05 à 5%, de préférence de 0,01 à 2% en poids de polybétaine (B)
- une quantité d'agent acide nettoyant telle que le pH final de la composition soit de 0,5 à 4, de préférence de 1 à 4 ; cette quantité est généralement de 0,1 à environ 40 %, et de préférence entre 0,5 et environ 15 % en poids par rapport au poids de la composition ; l'agent acide peut être notamment un acide minéral tel que l'acide phosphorique, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique et des mélanges de ceux-ci ou un acide organique, notamment l'acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique et tartrique ainsi que des

mélanges de ceux-ci, des sels d'acides tels que le bisulfate de sodium et des mélanges de ceux-ci ; la quantité préférée dépend du type du nettoyant acide utilisé : par exemple avec l'acide sulfamique, elle est comprise entre 0,2 et 10%, avec l'acide chlorhydrique entre 1 et 15 %, avec l'acide citrique entre 2 et 15 %, avec l'acide formique, entre 5 et 15 % et avec l'acide phosphorique, entre 2 et 30 % en poids.

- de 0,5 à 10% en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence anionique ou non-ionique
- éventuellement de 0,1 à 2 % en poids d'au moins un agent tensioactif cationique à propriété désinfectante (notamment mélange de n-alkyl dimethyl ethylbenzyl ammonium chloride et n-alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride)
- éventuellement un agent épaississant (en quantité allant de 0,1 à 3%, du poids de composition), de type gomme, notamment une gomme xanthane ou un succinoglycane (Rheozan)
- éventuellement un agent de blanchiment (en quantité allant de 1 à 10%, du poids de composition)
- éventuellement un conservateur, un colorant, un parfum ou un abrasif
- et de 50 à 95 % en poids d'eau.

Ci-après sont explicités quelques autres modes particuliers de réalisation et d'application de la composition de l'invention.

Ainsi, la composition selon l'invention peut être mise en œuvre pour le traitement nettoyant facilité de surfaces en verre, notamment de vitres. Ce traitement peut être effectué par les diverses techniques connues. On peut citer en particulier les techniques de nettoyage de vitres par pulvérisation d'un jet d'eau à l'aide d'appareils de type Karcher®.

La quantité de polybétaine (B) introduite sera généralement telle que, lors de l'utilisation de la composition de nettoyage, après dilution éventuelle, la concentration en polybétaine (B) soit comprise entre 0,001 g/l et 2 g/l, de préférence de 0,005 g/l et 0,5 g/l.

La composition de nettoyage des vitres selon l'invention comprend :

- de 0,001 à 10 %, de préférence 0,005 à 3 % en poids d'au moins une polybétaine (B) ;
- de 0,005 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique (par exemple un amine oxyde ou un alkyl polyglucoside) et/ou anionique ; et
- le reste étant formé d'eau et/ou d'additifs divers usuels dans le domaine.

33

Les formulations nettoyantes pour vitres comprenant ledit polymère peuvent également contenir :

- de 0 à 10%, avantageusement de 0,5 à 5 % de tensioactif amphotère,
- de 0 à 30 %, avantageusement de 0,5 à 15 % de solvant tels que des alcools, et
- le reste étant constitué par de l'eau et des additifs usuels (parfums notamment).

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 6 et 11.

La composition de l'invention est également intéressante pour le nettoyage facilité de la vaisselle en machine automatique. Ladite composition peut être soit une formule détergente (nettoyante) utilisée dans le cycle de lavage, soit une formule de rinçage.

Les compositions détergentes pour lavage de la vaisselle dans des lave-vaisselle automatiques selon l'invention, comprennent avantageusement de 0,01 à 5 %, de préférence 0,1 à 3 % en poids de polybétaine (B).

Lesdites compositions détergentes pour lave-vaisselle comprennent également au moins un agent tensioactif, de préférence non ionique en quantité pouvant aller de 0,2 à 10% de préférence de 0,5 à 5% du poids de ladite composition détergente, le reste étant constitué par des additifs divers et des charges, comme déjà mentionné ci-dessus.

Ainsi elles peuvent en outre comprendre

- jusqu'à 90% en poids, d'au moins un adjuvant de détergence ("builder") de type silicate ou tripolyphosphate de sodium
- jusqu'à 10%, de préférence de 1 à 10%, tout particulièrement de 2 à 8% en poids, d'au moins un agent auxiliaire de nettoyage, un copolymère d'acide acrylique et d'acide méthyl propane sulfonique (AMPS) de préférence
- jusqu'à 30% en poids d'au moins un agent de blanchiment, de préférence perborate ou percarbonate, associé ou non à un activateur de blanchiment
- jusqu'à 50% en poids d'au moins une charge, de préférence sulfate de sodium ou chlorure de sodium

Le pH est avantageusement compris entre 8 et 13.

Les compositions pour le rinçage facilité de la vaisselle en lave-vaisselle automatique selon l'invention, peuvent comprendre avantageusement de 0,02 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids de polybétaine (B) par rapport au poids total de la composition.

Lesdites compositions peuvent comprendre également de 0,1 à 20 %, de préférence 0,2 à 15 % en poids par rapport au poids total de ladite composition d'un agent tensioactif, de préférence non ionique.

34

Parmi les agents tensioactifs non ioniques préférés, on peut citer les agents tensioactifs de type alcoylphénols en C_6 - C_{12} polyoxyéthylénés, les alcools aliphatiques en C_8 - C_{22} polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés

Lesdites compositions peuvent comprendre en outre de 0 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un acide organique séquestrant du calcium, de préférence de l'acide citrique. Elles peuvent également comprendre un agent auxiliaire de type copolymère d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homo-polymères d'acide acrylique à raison de 0 à 15 %, de préférence 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Le pH est avantageusement compris entre 4 et 7.

L'invention a également pour objet une composition nettoyante pour le lavage facilité de la vaisselle à la main.

Des formulations détergentes préférées de ce type comprennent de 0,1 à 10 parties en poids de polybétaine (B) pour 100 parties en poids de ladite composition et contiennent de 3 à 50, de préférence de 10 à 40 parties en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence anionique, choisi notamment parmi les sulfates d'alcools aliphatiques saturés en C_5 - C_{24} , de préférence en C_8 - C_{16} , éventuellement condensés avec environ 0,5 à 30, de préférence 0,5 à 8, tout particulièrement 0,5 à 5 moles d'oxyde d'éthylène, sous forme acide ou sous forme d'un sel, notamment alcalin (sodium), alcalino-terreux (calcium, magnésium) ...

D'une manière préférentielle, il s'agit de formulations aqueuses détergentes liquides moussantes pour le lavage facilité à la main de la vaisselle.

Lesdites formulations peuvent en outre contenir d'autres additifs, notamment d'autres agents tensioactifs, tels que :

- des agents tensioactifs non ioniques tels que les oxydes d'amines, les alkylglucamides, les alkyl polyglucosides, les dérivés oxyalkylénés d'alcools gras, les alkylamides, les alcanolamides, des agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.
- des agents bactéricides ou désinfectants non cationiques comme le triclosan
- des polymères cationiques synthétiques
- des polymères pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation
- des agents hydrotropes
- des agents hydratants ou humectants ou protecteurs de la peau

35

- des colorants, des parfums, des conservateurs, des sels divalents (notamment de magnésium) ...

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 5 et 9.

Un autre mode de réalisation particulier de l'invention consiste en une composition de nettoyage externe facilité, notamment de la carrosserie, des véhicules motorisés (voitures, camions, autobus, trains, avions ...).

Dans ce cas également, il peut s'agir d'une composition de nettoyage proprement dit ou une composition de rinçage.

La composition nettoyante pour véhicules automobiles comprend avantageusement de 0,005 à 10 % en poids de polybétaine (B) par rapport au poids total de ladite composition, ainsi que :

- des agents tensioactifs non ioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0,1 à 15 % de la formulation),
- des agents tensioactifs amphotères et/ou zwitterioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0,01 à 10 % de la formulation)
- des agents tensioactifs cationiques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0,05 à 15 % de la formulation);
- des agents tensioactifs anioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0,1 à 15 % de la formulation);
- des adjuvants de détergence ("builders") (à raison de 1 à 99%, de préférence de 40 à 98 % de la formulation);
- des agents hydrotropes
- des charges, des agents régulant le pH ...

La quantité minimum d'agent tensioactif présent dans ce type de composition est de préférence d'au moins 0,5% de la formulation.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 8 et 13.

La composition de l'invention est aussi particulièrement adaptée pour le nettoyage facilité de surfaces dures de type céramiques (carrelage, baignoires, lavabos, etc...), notamment pour salles de bain.

La formulation nettoyante comprend avantageusement de 0,02 à 5 % en poids de polybétaine (B) par rapport au poids total de ladite composition ainsi qu'au moins un agent tensioactif.

Comme agents tensioactifs, on préfère les agents tensioactifs non ioniques, notamment les composés produits par condensation de groupes oxyde d'alkylène de nature hydrophile avec un composé organique hydrophobe qui peut être de nature aliphatique ou alkyl-aromatique.

La longueur de la chaîne hydrophile ou du radical polyoxyalkylène condensée avec un groupe hydrophobe quelconque peut être facilement réglée pour obtenir

un composé soluble dans l'eau ayant le degré souhaité d'équilibre hydrophile/hydrophobe (HLB).

La quantité d'agents tensioactifs non ioniques dans la composition de l'invention peut être de 0 à 30 % en poids, de préférence de 0 à 20 % en poids.

- 5 Un tensioactif anionique peut éventuellement être présent en quantité de 0 à 30%, avantageusement 0 à 20% en poids.

Il est également possible mais non obligatoire d'ajouter des détergents amphotères, cationiques ou zwitterioniques.

- 10 La quantité totale de composés tensioactifs employée dans ce type de composition est généralement comprise entre 0,5 et 50 %, de préférence entre 1 et 30 % en poids, et plus particulièrement entre 2 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Ladite composition de nettoyage peut également comprendre d'autres ingrédients minoritaires, comme :

- 15 - des adjuvants de détergence ("builders") tels que mentionnés précédemment (en quantité pouvant être comprise entre 0,1 et 25 % en poids par rapport au poids total de la composition)
- un agent de régulation de la mousse, tel que mentionné ci-dessus, notamment de type savon (en quantité généralement d'au moins 0,005 % en poids, de préférence de 0,5 % à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition)
- 20 - des agents de régulation du pH, des colorants, des brillanters optiques, des agents de suspension des salissures, des enzymes détersives, des agents de blanchiment compatibles, des agents de régulation de la formation de gel,
- 25 des stabilisateurs de congélation-décongélation, des bactéricides, des conservateurs, des solvants, des fongicides, des répulsifs pour insectes, des agents hydrotropes, des parfums et des opacifiants ou perlescents.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 2 et 12.

- 30 La composition selon l'invention convient également au rinçage facilité des parois des douches.

Les compositions aqueuses de rinçage des parois des douches comprennent de 0,02 % à 5 % en poids, avantageusement de 0,05 à 1 % de polybétaine (B).

- Les autres composants actifs principaux des compositions aqueuses de rinçage de douches de la présente invention sont au moins un agent tensioactif présent
- 35 en une quantité allant de 0,5 à 5 % en poids et éventuellement un agent chélatant de métaux tel que mentionné ci-dessus, présent en une quantité allant de 0,01 à 5 % en poids.

Les compositions aqueuses de rinçage pour douches contiennent avantageusement de l'eau avec éventuellement au moins un alcool inférieur en proportion majoritaire et des additifs en proportion minoritaire (entre environ 0,1 et environ 5 % en poids, plus avantageusement entre environ 0,5 % et environ 3 % en poids, et encore plus préférentiellement entre environ 1 % et environ 2 % en poids).

Certains agents tensioactifs utilisables dans ce type d'application sont décrits dans les brevets US 5,536,452 et 5,587,022.

Des tensioactifs préférés sont des esters gras polyéthoxylés, par exemple des mono-oléates de sorbitane polyéthoxylés et de l'huile de ricin polyéthoxylée. Des exemples particuliers de tels agents tensioactifs sont les produits de condensation de 20 moles d'oxyde d'éthylène et de mono-oléate de sorbitane (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS[†]PSMO-20® avec une HLB de 15,0) et de 30 ou 40 moles d'oxyde d'éthylène et d'huile de ricin (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS[†]EL-620 ® (HLB de 12,0) et EL-719® (HLB de 13,6) respectivement). Le degré d'éthoxylation est de préférence suffisant pour obtenir un tensioactif ayant une HLB supérieure à 13.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 7 et 11.

La composition selon l'invention peut également être mise en oeuvre pour le nettoyage facilité de plaques vitrocéramiques.

Avantageusement, les formulations pour le nettoyages de plaques vitrocéramiques de l'invention comprennent :

- 0,01 à 5 % en poids de polybétaïne (B);
- 0,1 à 1 % en poids d'un épaississant tel qu'une gomme xanthane ;
- 10 à 60 % en poids d'un agent abrasif tel que le carbonate de calcium ou la silice ;
- 0 à 7 % en poids d'un solvant tel que le butyldiglycol ;
- 1 à 10 % en poids d'un agent tensioactif non ionique ; et
- éventuellement des agents d'alcalinisation ou des séquestrants.

† (marques de commerce)

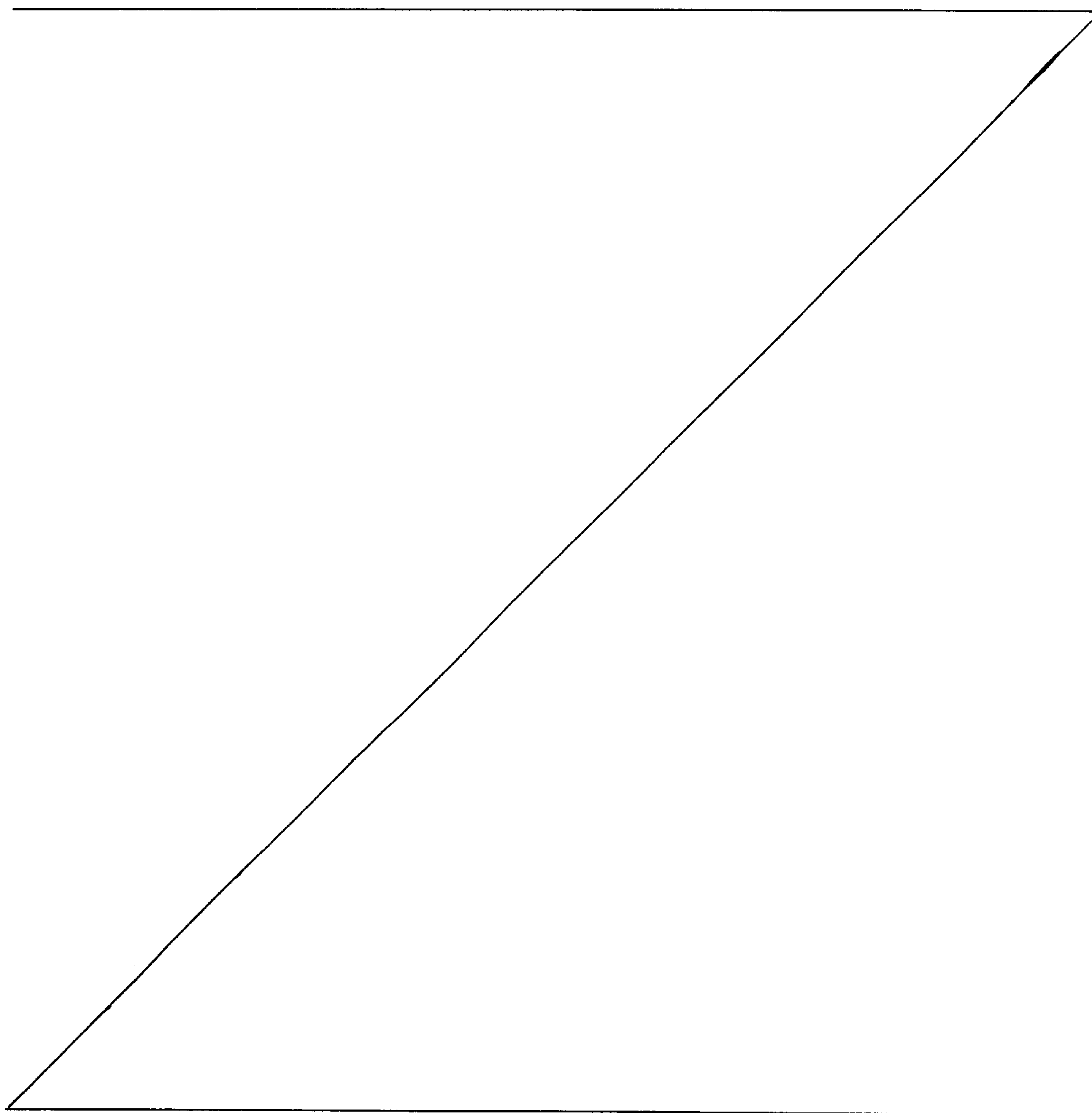
37a

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 7 et 12 .

Comme mentionné ci-dessus, la composition selon l'invention peut également être mise en oeuvre dans le domaine du nettoyage industriel, notamment pour le nettoyage facilité de réacteurs.

Avantageusement, lesdites compositions comprennent :

- de 0,02 à 5 % en poids de polybétaine (B);



38

- de 1 à 50 % en poids de sels alcalins (phosphates, carbonates, silicates de sodium ou potassium);
- de 1 à 30 % en poids d'un mélange d'agents tensioactifs, notamment d'agents tensioactifs non-ioniques comme les alcools gras éthoxylés et les agents tensioactifs anioniques comme le lauryl benzène sulfonate ;
- de 0 à 30% en poids d'un solvant comme le diisobutyl ester.

Le pH d'une telle composition est généralement de 8 à 14 .

Un deuxième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition comprenant au moins un agent tensioactif pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces dures, d'au moins une polybétaine (B)

- portant, dans une gamme de pH allant de 1 à 14, une charge globale anionique permanente et une charge globale cationique permanente, chaque motif unitaire bétaine portant autant de charge(s) anionique(s) permanente(s) que de charge(s) cationique(s) permanente(s), et
- présentant une masse molaire moyenne en masse absolue (M_w) allant de 5 000 à 3 000 000 g/mol, de préférence de 8 000 à 1 000 000 g/mol, tout particulièrement entre 10 000 et 500 000 g/mol,

comme agent permettant apporter auxdites surfaces des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.

Un troisième objet de l'invention consiste en un procédé pour améliorer les propriétés des compositions comprenant au moins un agent tensioactif pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces dures, par addition auxdites compositions d'au moins une polybétaine (B)

- portant, dans une gamme de pH allant de 1 à 14, une charge globale anionique permanente et une charge globale cationique permanente, chaque motif unitaire bétaine portant autant de charge(s) anionique(s) permanente(s) que de charge(s) cationique(s) permanente(s), et
- présentant une masse molaire moyenne en masse absolue (M_w) allant de 5 000 à 3 000 000 g/mol, de préférence de 8 000 à 1 000 000 g/mol, tout particulièrement entre 10 000 et 500 000 g/mol.

Un quatrième objet de l'invention consiste en un procédé pour faciliter le nettoyage ou le rinçage des surfaces dures, par mise en contact desdites surfaces avec une composition en milieu aqueux ou hydroalcoolique, comprenant au moins un agent tensioactif et au moins une polybétaine (B), ladite polybétaine (B) étant caractérisée en ce qu'elle :

- porte, dans une gamme de pH allant de 1 à 14, une charge globale anionique permanente et une charge globale cationique permanente, chaque motif unitaire bétaine portant autant de charge(s) anionique(s) permanente(s) que de charge(s) cationique(s) permanente(s), et
- 5 • présente une masse molaire moyenne en masse absolue (M_w) allant de 5 000 à 3 000 000 g/mol, de préférence de 8 000 à 1 000 000 g/mol, tout particulièrement entre 10 000 et 500 000 g/mol.

La polybétaine (B) est mise en œuvre ou est présente dans ladite composition en quantité efficace pour apporter auxdites surfaces des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.

La nature et les quantités de la polybétaine (B) présente ou mise en œuvre dans ladite composition, de même que les autres additifs et différents modes d'application de ladite composition ont déjà été mentionnés ci-dessus.

15

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

20

On prépare au laboratoire, selon une méthode de polymérisation radicalaire en solution bien connue de l'homme de l'art, les homopolysulfobétaïnes suivantes B1 à B8, et les copolysulfobétaïnes suivantes C1 à C7, dont les performances seront testées dans les exemples ci-après.

25

- | | |
|----|--|
| B1 | Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate), « poly(SPE) », de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 35 000 g/mol |
| B2 | Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 55 000 g/mol |
| B3 | Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 110 000 g/mol |
| B4 | Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 450 000 g/mol |

- B5 Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 1 200 000 g/mol
- B6 Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 1 800 000 g/mol
- B7 Poly(sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide), « poly(SPP) », de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 55 000 g/mol
- B8 Poly(sulfohydroxypropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide), « poly(SHPP) », de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 60 000 g/mol
- C1 Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate-co-acide méthacrylique), « poly(SPE/AMA) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 50 000 g/mol, présentant un rapport molaire SPE/AMA de 95/5
- C2 Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate-co-acide méthacrylique) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 50 000 g/mol, présentant un rapport molaire SPE/AMA de 85/15
- C3 Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate-co-acide méthacrylique) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 50 000 g/mol, présentant un rapport molaire SPE/AMA de 66/34
- C4 Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate-co-acide méthacrylique) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 50 000 g/mol, présentant un rapport molaire SPE/AMA de 60/40

- C5 Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate-co-acide méthacrylique) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 50 000 g/mol, présentant un rapport molaire SPE/AMA de 49/51
- C6 Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate-co-acide méthacrylique) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 50 000 g/mol, présentant un rapport molaire SPE/AMA de 40/60
- C7 Poly(propylsulfonate diméthyl ammonium éthyl méthacrylate-co-acide méthacrylique) de masse molaire moyenne en masse (M_w) absolue de 50 000 g/mol, présentant un rapport molaire SPE/AMA de 25/75

Les masses molaires mentionnées sont des masses molaires moyennes en masse absolues, mesurées par chromatographie de perméation de gel aqueux GPC par diffusion de la lumière MALLS, selon les conditions suivantes :

Eluant : Eau Millipore 18 M Ω , NO₃NH₄ 1M, N₃Na 1/10 000
Débit : 1 ml/ mn
Olume injecté : 100 μ l
Calibration : Néante, la masse est établie par MALLS
Colonnes : 2 colonnes GPC (SB806MHQ Shodex OH Pack 30cm, 5 μ m)
Détecteurs : Réfractomètre : RI Waters 410
DDL : diffusion de lumière MALLS (multi-angle laser light scattering) Wyatt, laser He 633nm

5

Exemple préliminaire 1 : propriétés intrinsèques d'anti-adhérence de salissure des polymères ou copolymères bétaines B1 à B8 et C1 à C7 (tests visuels)

- 10 Les polymères bétaines B1 à B8 testés sont respectivement mis en œuvre sous forme d'une solution à une concentration de 200mg/l dans un mélange eau/éthanol contenant 5 % en volume d'éthanol (ce afin de faciliter le séchage de la solution déposée sur la surface à traiter) ; la solution est amenée à pH 3 par addition d'acide chlorhydrique

Les performances intrinsèques des polymères bétaines B1 à B8 selon l'invention, sont testées visuellement et comparées avec celles obtenues

- en l'absence de polymère bétaine B1 à B8
- en présence d'un agent tensioactif zwitterionique (ZwSurf) de type cocoamidopropyle hydroxysultaine (Mirataine[†] CBS de Rhodia), mis en œuvre sous forme d'une solution à une concentration de 200mg/l dans un mélange eau/éthanol contenant 5 % en volume d'éthanol ; la solution est amenée à pH 3 par addition d'acide chlorhydrique

Test

10 On met en œuvre une plaque de céramique de couleur noire de dimension 25cm x 25cm préalablement nettoyée à l'aide d'éthanol , dont la surface est divisée en 10 fractions parallèles égales F, F', F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 et F8. Le protocole opératoire est le suivant

1. traitement

- La première fraction, F, de la plaque est laissée telle quelle
- Sur l'ensemble de la deuxième fraction, F', on dépose, à l'aide d'un tire-film, 2,5 mg/m² de tensioactif zwitterionique (solution dans le mélange eau/éthanol, de pH 3)
- Sur l'ensemble des fractions F1 à F8, on dépose, à l'aide d'un tire-film, 2,5 mg/m² respectivement de polymère B1 à B8 (solutions dans le mélange eau/éthanol, de pH 3)

20 2. dépôt de salissure

15 g de salissure modèle suivante sont déposés sur l'ensemble de la plaque rincée et laissés sécher à l'air pendant 24 heures.

La salissure modèle, de couleur blanche, mise en œuvre est constituée de

- 75% en poids d'eau
- 10% en poids de cellulose
- 7,5% de sels minéraux (phosphate de calcium, phosphate de fer)
- 5% en poids de cholestérol
- 2,5% en poids d'huile alimentaire (olive, ricin)

† (marque de commerce)

42a

1. rinçage

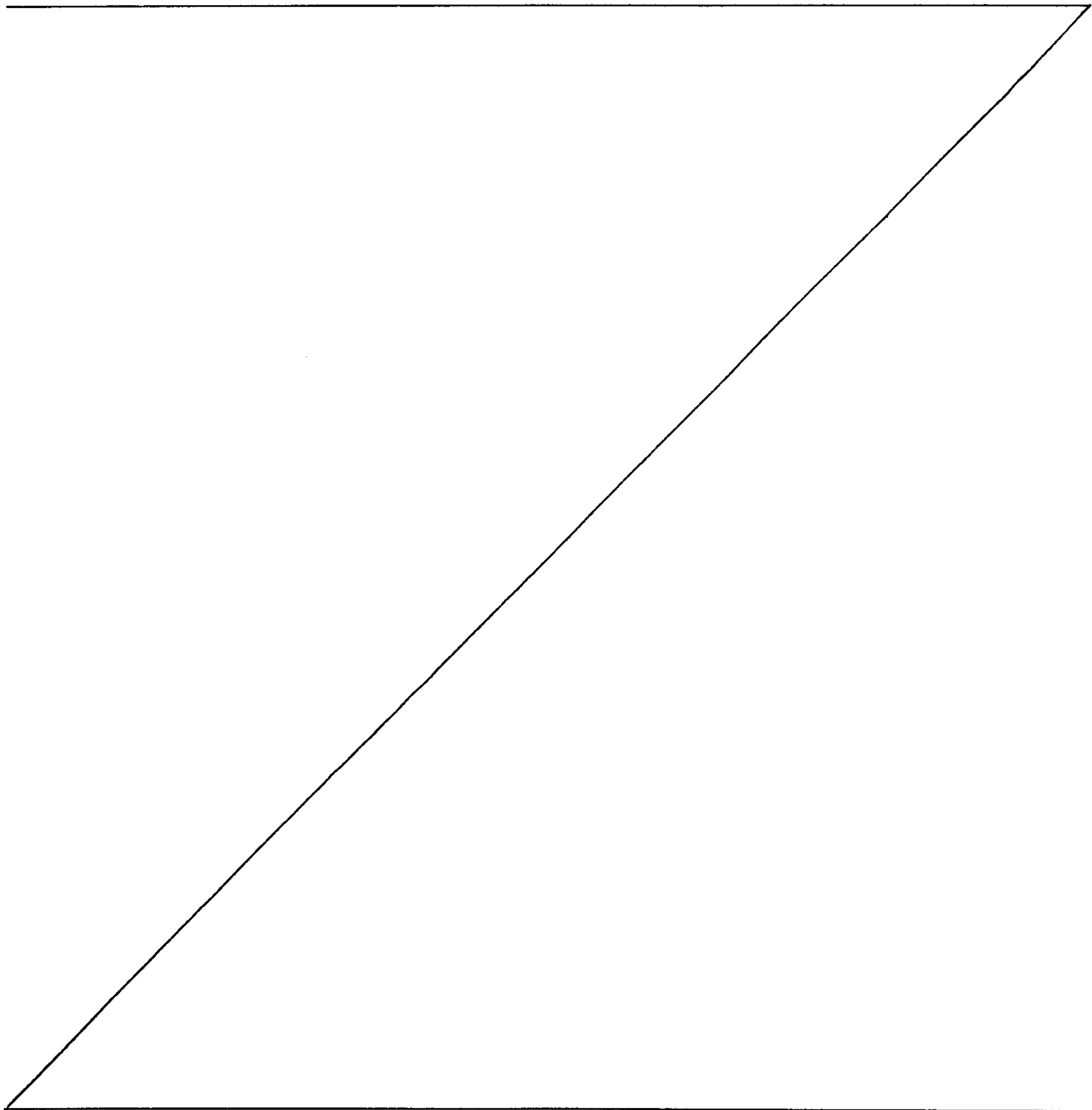
la plaque salie est ensuite rincée à l'aide d'un litre d'eau dure de ville et laissée sécher.

La plaque est analysée visuellement par un ensemble de 20 testeurs.

Les résultats sont notés comme suit

1 : surface très sale

5 : surface propre



Le test décrit ci-dessus est également réalisé en remplaçant les polymères B1 à B8 par les copolymères C1 à C7.

L'ensemble des résultats est donné ci-après :

Traitement à l'aide de	(Mw) en g/mol	Performance
Aucun (référence)	-	1
ZwSurf	-	2,1
B1 poly(SPE)	35 000	4,9
B2 poly(SPE)	55 500	4,6
B3 poly(SPE)	110 000	4,2
B4 poly(SPE)	450 000	3,9
B5 poly(SPE)	1 200 000	2,2
B6 poly(SPE)	1 800 000	2,1
B7 poly(SPP)	55 000	4,7
B8 Poly(SHPP)	60 000	4,6
C1 poly(SPE/AMA) 95/5	50 000	4,6
C2 poly(SPE/AMA) 85/15	50 000	4,5
C3 poly(SPE/AMA) 66/34	50 000	4,4
C4 poly(SPE/AMA) 60/40	50 000	4,4
C5 poly(SPE/AMA) 49/51	50 000	4,2
C6 poly(SPE/AMA) 40/60	50 000	4,2
C7 poly(SPE/AMA) 25/75	50 000	4,1

5

On constate que les polymères bétaines B1 à B8 et C1 à C7 facilitent l'enlèvement des salissures. Les polymères B1 à B4, B7 et B8, ainsi que C1 à C7, de Mw inférieure à 500 000 g/mol, sont très performants, tout particulièrement ceux de Mw inférieure à 150 000 g/mol. Le rapport molaire SPE/AMA des copolymères C1 à C7 n'a que peu d'impact dans ce test.

10

Exemple préliminaire 2 : propriétés intrinsèques de rémanence (après 200 rinçages) et d'anti-adhérence de salissure des polymères bétaines B1, B5, B7, C1, C2, C4 et C6 (tests visuels)

15

Les polymères bétaines B1, B5, B7, C1, C2, C4 et C6 testés sont mis en œuvre sous forme de solutions à une concentration de 200mg/l dans un

mélange eau/éthanol contenant 5 % en volume d'éthanol (ce afin de faciliter le séchage de la solution déposée sur la surface à traiter) ; les solutions sont amenées à pH 3 par addition d'acide chlorhydrique.

Les performances intrinsèques des polymères bétaines B1, B5, B7, C1, C2, C4 et C6, selon l'invention, sont testées visuellement et comparées avec celles obtenues

- en l'absence de polymère bétaine B1, B5, B7, C1, C2, C4 ou C6
- en présence d'un agent tensioactif zwitterionique (ZwSurf) de type cocoamidopropyle hydroxysultaine (Mirataine[†] CBS de Rhodia), mis en œuvre sous forme d'une solution à une concentration de 200mg/l dans un mélange eau/éthanol contenant 5 % en volume d'éthanol ; la solution est amenée à pH 3 par addition d'acide chlorhydrique

Test

On met en œuvre une plaque de céramique de couleur noire de dimension 20cm x 20cm , préalablement nettoyée à l'aide d'éthanol , dont la surface est divisée en 3 fractions parallèles égales.

Le protocole opératoire est le suivant

1. traitement

- La première fraction de la plaque est laissée telle quelle
- Sur l'ensemble de la deuxième fraction on dépose, à l'aide d'un tire-film, 2,5 mg/m² de tensioactif zwitterionique (solution dans le mélange eau/éthanol, de pH 3)
- Sur l'ensemble de la troisième fraction, on dépose, à l'aide d'un tire-film, 2,5 mg/m² de polymère B1, B5, B7, C1, C2, C4 ou C6 (solution dans le mélange eau/éthanol, de pH 3)

2. rinçage

La plaque traitée est soumise à 200 cycles de rinçage à l'aide de 200 x 1 litre d'eau

3. dépôt de salissure

15 g de salissure modèle suivante sont déposés sur l'ensemble de la plaque rincée et laissés sécher à l'air pendant 24 heures.

† (marque de commerce)

La salissure modèle, de couleur blanche, mise en œuvre est constituée de

- 75% en poids d'eau
- 10% en poids de cellulose
- 7,5% de sels minéraux (phosphate de calcium, phosphate de fer)
- 5% en poids de cholestérol
- 2,5% en poids d'huile alimentaire (olive, ricin)

1. rinçage final

la plaque salie est ensuite rincée à l'aide d'un litre d'eau dure de ville et laissée sécher à l'air pendant 30 minutes.

La plaque est analysée visuellement par un ensemble de 20 testeurs.

10 Les résultats sont notés comme suit

1 : surface très sale

5 : surface propre

20

Traitement à l'aide de	(Mw) en g/mol	Performance
Aucun (référence)	-	1
ZwSurf	-	1
B1	35 000	4,1
B5	1 200 000	1,9
B7	55 000	4,2
C1 poly(SPE/AMA) 95/5	50 000	3,9
C2 poly(SPE/AMA) 85/15	50 000	3,8
C4 poly(SPE/AMA) 60/40	50 000	2,5
C6 poly(SPE/AMA) 40/60	50 000	1,2

On constate que les polymères bétaines, tout particulièrement les polymères B1, B7, C1 et C2, contrairement à un simple agent tensioactif zwitterionique, restent sur la surface pendant au moins 200 cycles de rinçage ; les polymères de l'invention sont substantifs de la surface.

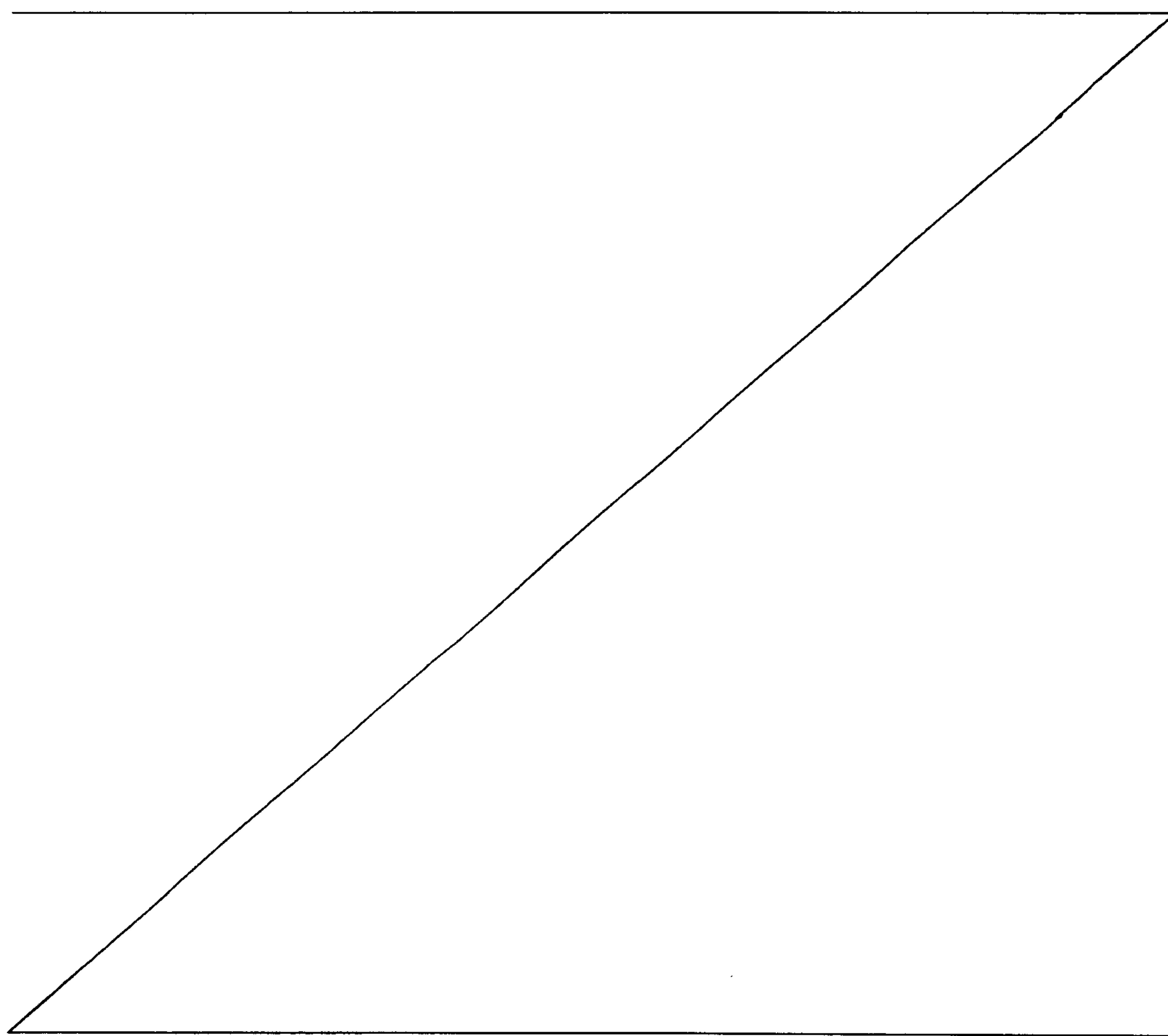
Les polymères ne partent pas en même temps que la salissure ; sans que cela ne soit lié à un quelconque mécanisme, il est supposé que le mécanisme d'anti-adhérence de la salissure n'est pas « sacrificiel ».

45a

Exemple 1 : compatibilité du polymère B1 et du copolymère C1 avec les agents tensioactifs classiques de détergence.

On prépare 4 x 6 solutions détergentes contenant respectivement

- 0 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l et 200 mg/l de polymère B1 ou C1
- 10 g/l et 50 g/l d'un des tensioactifs suivants :
 - non ionique, Rhodasurf[†]D/060 de Rhodia,
 - anionique LaurylAlkylBenzene Sulfonate (Nansa ex Rhodia),
 - cationique Rhodaquat[†]RP 50 de Rhodia
- et dont le pH est ajusté à 3, par l'ajout d'acide sulfurique à 0,01 molaire.



† (marques de commerce)

La transmittance des 24 solutions est mesurée à l'aide d'un photomètre. La transmittance des 24 solutions est identique et comparable à celle d'une solution d'eau à pH 3.

Les polymères B1 et C1 sont donc compatibles avec tous les types de tensioactifs couramment utilisés en détergence ; ils peuvent donc être formulés dans tout type de formulation du commerce, sans risque de provoquer une séparation de phase ou une instabilité dans le temps.

Chaque solution aqueuse est pulvérisée sur un carreau de céramique noir, puis est essuyée avec un chiffon du commerce en cellulose. La salissure modèle mise en œuvre est constituée de

- 75% en poids d'eau
- 10% en poids de cellulose
- 5% en poids de cholestérol
- 2,5% en poids d'huile alimentaire (olive, ricin)
- 7,5% de sels minéraux (phosphate de calcium, phosphate de fer)

Elle est appliquée sur la surface ainsi préparée et est laissée sécher pendant 24 heures. De l'eau du robinet est ensuite pulvérisée sur la surface.

On évalue par analyse d'image, quel est le pourcentage de la salissure déposée qui n'est pas restée sur la surface.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableau suivant :

Pourcentage de la salissure déposée qui n'est pas restée sur la surface						
B1	Agent tensioactif					
	Non-ionique		Anionique		Cationique	
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	Agent tensioactif					
	Non-ionique		Anionique		Cationique	
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

On constate qu'une composition détergente contenant le polymère B1 ou C1 selon l'invention facilite l'enlèvement de salissures de type toilette sur les céramiques.

- 5 Le polymère B1 ou C1 est particulièrement efficace en présence d'agent tensioactif non-ionique ou cationique, à pH 3.

10 **Exemple 2 : formulations pour le nettoyage facilité des vitres**

Le tableau ci-dessous rapporte la composition de quatre formulations nettoyantes (dont deux comparatives, A et B) utilisées pour le nettoyage des vitres.

15

Composants	Formulation			
	A comp. (en poids)	B (en poids)	C (en poids)	D (en poids)
Alcool isopropylique	7	7	7	7
Alkylpolyglucoside	0	0,3	0	0,3
Dodécylbenzène sulfonate de sodium	0,4	0	0,4	0
Hydroxyde d'ammonium	0,3	0,3	0,3	0,3
Monométhyléther de di- propylèneglycol	3	3	3	3
Polymère B2	0	0	0,05	0,05
Eau	Qsp 100	qsp 100	qsp 100	Qsp 100
PH de la formule	7	7	7	7
Aspect immédiat	5	5	5	5
Aspect au bout de				
1 semaine	4	4	5	5
2 semaines	3	4	5	5
4 semaines	2	3	5	5
6 semaines	1	3	5	4
8 semaines	1	2	4	4

48

Quatre vitres extérieures de 1 m² situées côte à côte sont traitées comme suit, avec respectivement les formulations A, B, C et D.

Chaque formulation est pulvérisée sur la vitre respective à raison de 5 ml par m² de surface, puis est directement essuyée avec un chiffon de cellulose du commerce.

Après traitement, on note dans le temps, l'aspect de la vitre, exposée aux intempéries durant 8 semaines.

Un panel d'observateur note sur une échelle de 1 à 5 la propreté des vitres (traces éventuelles, brillance, résidus carbonés).

Une note de 1 correspond à une vitre très sale, 5 correspond à l'aspect initial, juste après nettoyage.

Ce test démontre clairement que la polybétaine B2 apporte une propriété antisalissure rémanente sur au moins 6 semaines.

15

Exemple 3 : formulations nettoyantes pour sols en linoleum

Les formulations testées figurent au tableau suivant :

Composants	Formulations	
	A (en poids)	B (en poids)
Alkyle ether sulfate (2EO)	7	7
Alkyle polyglucoside	3	3
Glycol ether	1	1
Citrate	1	1
Polymère B7	0	1
Eau	qsp 100	Qsp 100
Temps de séchage	180 secondes	120 secondes

Les formulations A et B sont diluées avant utilisation, à raison de 10g de formulation dans 1 litre d'eau. Une moitié de sol est traitée avec la formulation A et l'autre est traitée avec la formulation B additivée.

Le sol est en linoleum.

L'utilisateur note à quelle vitesse le sol devient sec en passant sa main sur celui-ci.

25

L'exemple A est donné à titre comparatif. Les résultats de vitesse de séchage des formules A et B montrent que le polymère apporte dans la formule une nette amélioration de la vitesse de séchage pour le consommateur.

Avec la formulation additivée, le temps de séchage est réduit d'environ 30%.

- 5 L'utilisateur constate également que le polymère B7 apporte des propriétés de brillance lors du séchage.

Par ailleurs, la partie du sol traitée avec la formulation B est nettement moins glissante que la partie traitée avec la formulation A, conférant ainsi à la surface traitée des propriétés anti-dérapantes.

- 10 Après deux semaines d'utilisation, on demande à l'opérateur de nettoyer le sol avec la formulation A.

Il apparaît que l'enlèvement des salissures de type suie et noir de carbone est facilité sur la partie du sol ayant été traitée au préalable avec la formulation B. Ainsi le polymère B7 confère aux surfaces traitées des propriétés anti-adhésion

- 15 de salissure.

20 **Exemple 4 : formules détergentes pour lave-vaisselle automatique**

Des verres sont placés dans un lave-vaisselle automatique et la formule détergente en poudre, dont la composition est donnée au tableau suivant, est placée dans le réservoir prévu à cet effet, avec un dosage de 32 g.

- 25 Aucun liquide de rinçage n'est utilisé dans cet essai.

Ces verres sont lavés avec le programme « normal » qui donne une température de lavage maximum de 65 °C.

Durant le cycle de lavage, on introduit simultanément dans le lave-vaisselle un récipient ouvert contenant un mélange d'œuf, d'huile, de crème, de fromage et

- 30 de ketchup.

A la fin du lavage, le lave-vaisselle est maintenu fermé pendant 3 heures.

On mesure, après le cycle de lavage, la performance de la composition détergente en terme d'anti-redéposition de salissures sur la surface du verre (donnant lieu à un dépôt/voile blanc), ainsi que l'hydrophilie des surfaces ainsi

- 35 traitées.

Pour ce faire, on pulvérise sur le verre une solution d'eau et l'on évalue visuellement le temps que met le film d'eau à drainer (à couler de manière homogène) ou à rester sur la surface.

10

20

Constituants	Formulation			
	A (en poids)	B (en poids)	D (en poids)	E (en poids)
Tripolyphosphate de sodium	0	45	0	45
Carbonate de sodium	30	20	30	20
Disilicate de sodium	15	10	15	10
Citrate de sodium	20	0	20	0
Sulfate de sodium	12	8	14	10
SOKALAN [†] CP5 de BASF (copolymère d'acrylate et de maléate de sodium)	6	0	6	0
Acusol [†] 587 D	2	2	2	2
Plurafac [†] LF 403	2	2	2	2
Système de blanchiment (perborate, 1H ₂ O+ TAED ^{**})	10	10	10	10
Autres additifs (enzymes, parfum ...)	3	3	3	3
Polymère B1, B7 ou C3	2	2	0	0
PH	10,5	10,4	10,5	10,4
Aspect « sali »				
- Sans polymère			2	3
- avec B1	4,5	5		
- avec B7	4,2	4,4		
- avec C3	4	4,5		
Drainage de l'eau sur la surface	Oui	Oui	Oui	Non

^{**} tetraacétyl-éthylènediamine

[†] (marques de commerce)

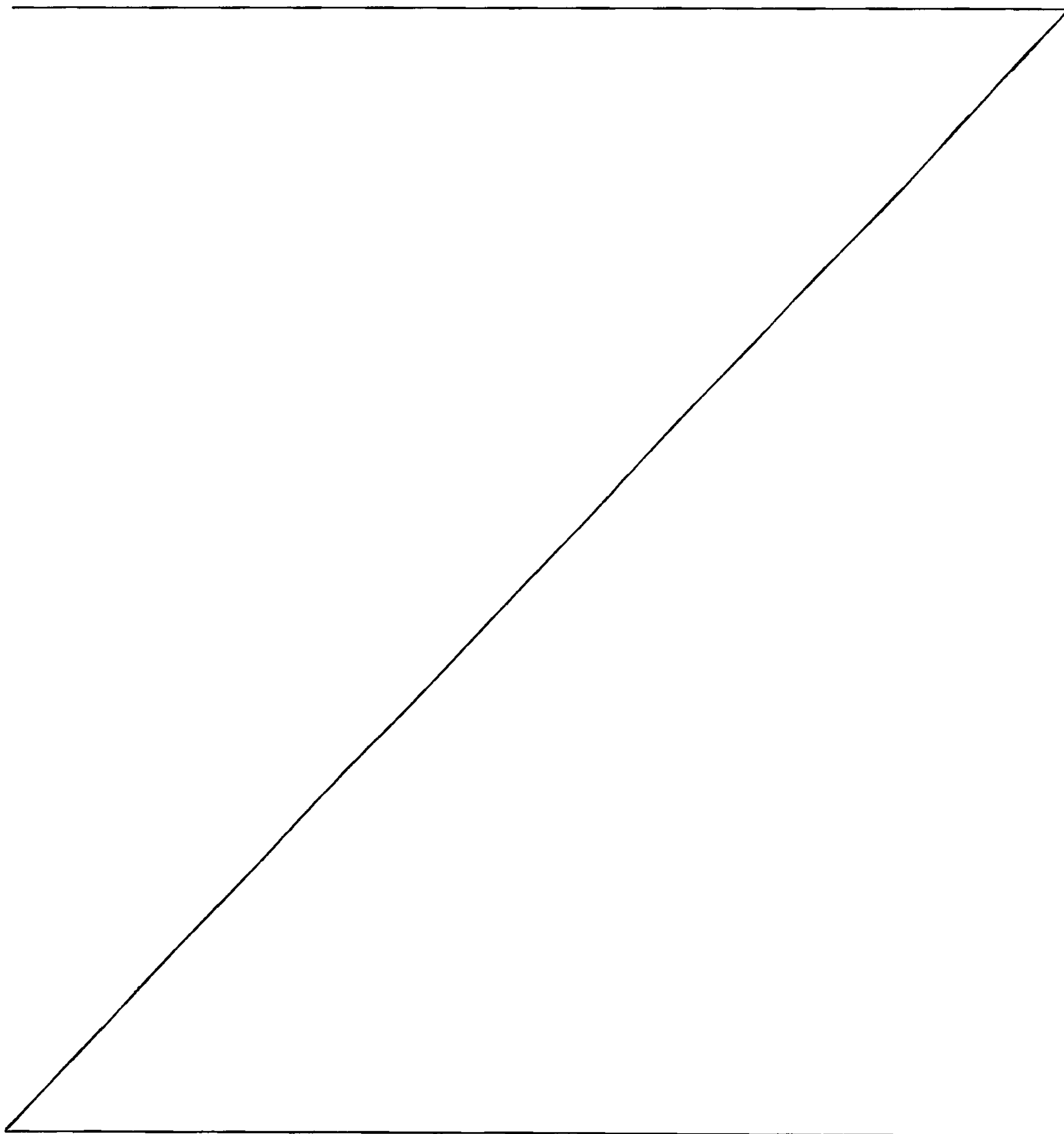
50a

Par ailleurs, on évalue, après lavage, l'aspect des verres.

La notation « 1 » correspond à un verre très sale.

La notation « 5 » correspond à un verre « propre ».

Les résultats montrent que, durant le cycle de lavage, le polymère B1 ou B7 ou le copolymère C3 met les particules de salissure en suspension et empêche leur dépôt sur la surface.



Exemple 5. : formules détergentes pour lave-vaisselle automatique

- On réalise deux tests comparatifs entre deux formulations nettoyantes du commerce pour lave vaisselle automatique (formulations D et E) et deux formulations similaires (A et B) contenant le polymère B1 ou C3.
- La composition des formulations A, B, D, et E est donnée au tableau de l'exemple 4 précédent

1^{er} test comparatif

- On dispose de 4 lave-vaisselle automatiques.
- On place dans chacun un plat en verre de type Pyrex® et respectivement 22g d'une formulation détergente choisie parmi les formulations A, B, D, et E.
- Les plats sont prélavés avec le programme « normal » à 55°C.
- Les plats P ainsi traités sont dénommés comme suit :
- P_A traité avec la formulation A
- P_B traité avec la formulation B
- P_D traité avec la formulation D
- P_E traité avec la formulation E
- On fait ensuite cuire dans chacun des plats une préparation de type « gratin ».
- Après avoir été vidés de leur contenu, les plats P_A et P_D sont lavés (1 plat par lave-vaisselle) pendant 3 cycles consécutifs, à l'aide de la formulation D (sans polybétaine)
- Après avoir été vidés de leur contenu, les plats P_B et P_E sont lavés (1 plat par lave-vaisselle) pendant 3 cycles consécutifs, à l'aide de la formulation E (sans polybétaine)
- Après lavage, les plats sont sortis des lave-vaisselle et leur aspect est comparé.

Enlèvement des salissures (%)	Formulation			
	A (en poids)	B (en poids)	D (en poids)	E (en poids)
Sans polybétaine			67	72
Avec B1	79	81		
Avec C3	75	78		

- On constate que les salissures adhèrent moins aux plats prélavés avec les formulations A ou B .

2^{ème} test comparatif

On dispose de 4 lave-vaisselle automatiques.

On place dans chacun un lot d'assiettes et respectivement 22g d'une formulation détergente choisie parmi les formulations A, B, D, et E.

5 Les lots sont prélavés avec le programme « normal » à 55°C.

Les lots L ainsi traités sont dénommés comme suit :

L_A traité avec la formulation A

L_B traité avec la formulation B

L_D traité avec la formulation D

10 L_E traité avec la formulation E

On dépose sur les 4 lots d'assiettes prélavés une salissure modèle contenant de l'œuf, de la chair de bœuf, de la graisse végétale et des protéines. On laisse sécher 1 heure à 60°C.

15 Les lots L_A et L_D sont lavés (1 lot par lave-vaisselle) pendant 3 cycles consécutifs, à l'aide de la formulation D (sans polybétaïne).

Les lots L_B et L_E sont lavés (1 lot par lave-vaisselle) pendant 3 cycles consécutifs, à l'aide de la formulation E (sans polybétaïne).

Après lavage, les lots d'assiettes sont sortis des lave-vaisselle et leur aspect est comparé.

20

Enlèvement des salissures (%)	Formulation			
	A (en poids)	B (en poids)	D (en poids)	E (en poids)
Sans polybétaïne			55	65
Avec B1	64	79		
Avec C3	61	78		

Les polymères B1 et C3 améliorent donc la capacité des formulations à empêcher l'adhésion des salissures en lave-vaisselle automatique.

25

Exemple 6 : anti-redéposition de phosphates et carbonate de calcium sur les articles lavés en lave-vaisselle.

30 Le polymère B1 ou le copolymère C3 est introduit dans une formulation lave vaisselle automatique contenant ou ne contenant pas de tripolyphosphate de sodium.

On force le « filming » (formation d'un voile blanc par dépôt de sels minéraux de calcium sur la surface) par l'ajout de 2 grammes d'orthophosphate (NaHPO_4) à chaque début de cycle dans le lave-vaisselle.

On mesure le nombre de cycles de lavage (avec une eau à 35°TH) nécessaires à l'apparition d'un voile blanc sur les verres.

	Constituants	Formulation			
		A (en poids)	B (en poids)	D (en poids)	E (en poids)
10	Tripolyphosphate de sodium	0	45	0	45
	Carbonate de sodium	30	20	30	20
	Disilicate de sodium	15	10	15	10
	Citrate de sodium	20	0	20	0
	Sulfate de sodium	12	8	14	10
	SOKALAN [†] CP5 de BASF (copolymère d'acrylate et de maléate de sodium)	6	0	6	0
	Plurafac [†] LF 403	2	2	2	2
20	Système de blanchiment (perborate, 1 H_2O + TAED ^{**})	10	10	10	10
	Autres additifs (enzymes, parfum ...)	3	3	3	3
	Polymère B1 ou C3	3	3	0	0
	PH	10,5	10,4	10,5	10,4
	Nombre de cycles - sans polymère - Avec B1 - Avec C3	 >10 >10	 9 8	 4	 3

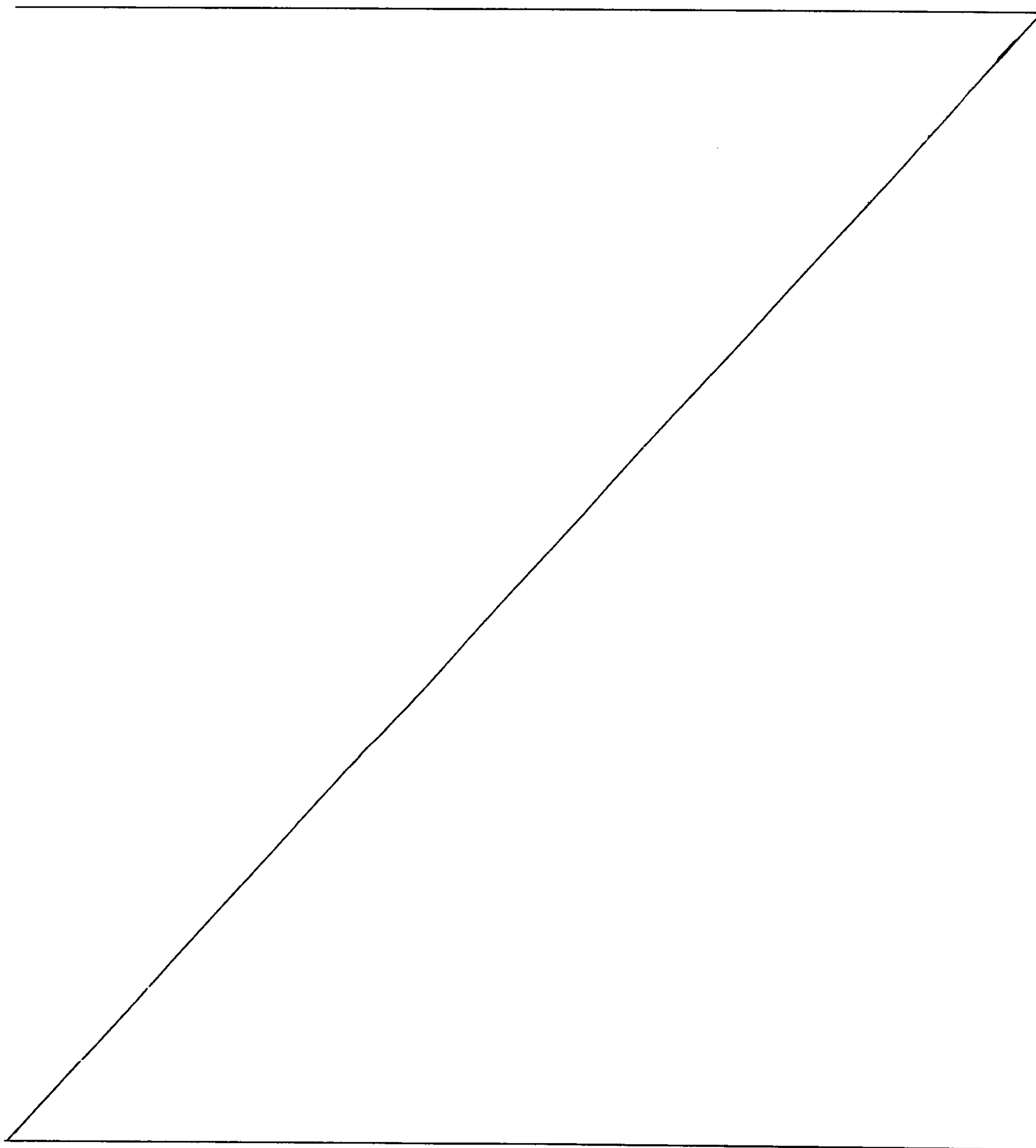
**** éthylène diamine tétraacétate**

† (marques de commerce)

53a

Ces résultats montrent que le polymère B1 ou C3 empêche (inhibe) le dépôt de phosphate et carbonate de calcium sur la vaisselle.

Ce type de polymère est recommandé pour une utilisation dans des compositions pour lave-vaisselle de type 2 en 1 (lavantes et rinçantes) ou même de type 3 en 1 (adoucissantes, lavantes et rinçantes).



Exemple 7 : formules rinçantes pour lave-vaisselle automatique

- 5 L'opération de lavage décrite à l'exemple 6 avec la formulation D (sans tripolyphosphate de sodium et sans polymère B1) est répétée.
Cette opération est suivie d'une étape de rinçage réalisée avec les formulations F1 à F3 de rinçage données dans le tableau suivant.

Constituants	Formulation		
	F1 En poids	F2 En poids	F3 en poids
Tensioactif non ionique C13-3OP-7OE (alcool gras linéaire OE/OP)	12	6	0
Acide citrique	3	3	3
Polymère B3	0	1	2
Eau	Qsp à 100	Qsp à 100	qsp à 100
PH	5	5	5
Angle de contact	25	20	15

10

Les résultats d'angle de contact obtenus sur les formules F2 et F3 montrent que le polymère B3 apporte dans la formule une hydrophilisation de la surface de verre en lave-vaisselle, qui n'est pas retrouvée avec la formulation F1.

- 15 Le polymère de l'invention permet avantageusement de substituer la quantité de tensioactif non-ionique par un polymère apportant aux ustensiles traités des propriétés de brillance (notamment sur les verres).

20

Exemple 8 : formulation de lavage de la vaisselle à la main

- 25 On réalise deux tests comparatifs entre deux formulations nettoyantes de la vaisselle à la main du commerce (formulations A et C) et deux formulations (B et D) contenant le polymère B2.

Constituants	Formulation			
	A en poids %	B en poids %	C en poids %	D en poids %
Alkyl sulfonate de sodium (C14)	20	20	13	13
Alkyl ether sulfate	5	5	0	0
Alkylamidobetaine	2	2	1	1
Alkylpolyglucoside	0	0	3,2	3,2
Xylene sulfonate	3,2	3,2	1,6	1,6
Polymère B2	0	4	0	3
Eau	Qsp à 100	Qsp à 100	qsp à 100	qsp à 100
PH	7	7	7	7

1^{er} test comparatif

On prélave dans un premier évier, à la main, un plat en verre de type Pyrex® P_A avec la formulation A, diluée 1000 fois dans l'eau.

- 5 De la même manière, on prélave dans un deuxième évier, à la main, un plat en verre de type Pyrex® P_B avec la formulation B (comprenant le polymère bétaine B2), diluée 1000 fois dans l'eau.

Les plats ainsi traités par les formulations A et B sont ensuite séchés à l'air libre.

On fait cuire dans chacun des plats, pendant une heure à 180°C, une préparation de type « gratin ». Ils sont ensuite vidés de leur contenu.

- 10 On laisse tremper pendant 1 heure le plat P_A dans un premier évier rempli avec la formulation A (sans polybétaine) diluée mille fois dans l'eau.

On laisse tremper pendant 1 heure le plat P_B dans un deuxième évier rempli avec la formulation A (sans polybétaine) diluée mille fois dans l'eau.

- 15 Après une heure de trempage, les plats sont ressortis des éviers et leur aspect est comparé.

On constate que la salissure adhère beaucoup moins au plat P_B prétraité avec la formulation B qu'au plat P_A.

20 2^{ème} test comparatif

Deux lots de 30 assiettes chacun sont salis avec une salissure modèle contenant de l'œuf, de la chair de bœuf, de la graisse végétale et des protéines. On laisse sécher 1 heure à 60°C.

On lave le premier lot de 30 assiettes (appelé « Lot C ») avec la formulation C

- 25 (sans polybétaine) dans 2 litres d'eau du robinet ; on dénombre le nombre

d'assiettes du Lot C qui peuvent être nettoyées ;la quantité dénombrée est de 15 assiettes.

- On lave le deuxième lot de 30 assiettes (appelé « Lot D ») avec la formulation D (avec polybétaïne) dans 2 litres d'eau du robinet ; on dénombre le nombre d'assiettes du Lot D qui peuvent être nettoyées ;la quantité dénombrée est de 22 assiettes.

Le polymère B2 améliore donc la capacité nettoyante des formulations pour le lavage de la vaisselle à la main.

10

Exemple 9 : formulations nettoyantes pour salle de bain

Les formulations mises en œuvre sont données au tableau suivant :

Constituants	Formulation	
	A en poids	B en poids
Alkyl sulfonate de sodium (C12)	3	3
Alcool gras éthoxylé C12 – 6 EO	5	5
Ethanol	4	4
Polymère B2	0	0,5
Eau	Qsp à 100	Qsp à 100
PH	7	7
Performance		
Baignoire	6 jours	10 jours
Carrelage Mural	4 jours	8 jours

- 15 On pulvérise la formulation A (sans polybétaïne) sur la moitié de la surface interne d'une baignoire en polyester renforcé par des fibres de verre, et sur la moitié d'une surface murale en carrelage.
- On pulvérise la formulation B (avec polybétaïne) sur l'autre moitié de la surface interne de la baignoire en polyester renforcé par des fibres de verre, et sur l'autre moitié de la surface murale en carrelage.
- 20 Les surfaces sont ensuite rincées à l'eau du robinet.
- On demande alors à l'utilisateur de noter après combien de jours d'utilisation de la baignoire, il ressent la nécessité de nettoyer « les traces blanches » qui apparaissent soit sur le carrelage mural, soit sur la baignoire.
- 25 On constate un effet significatif de l'addition de polybétaïne à prévenir l'apparition de tâches sur des surfaces prétraitées.

Exemple 10 : traitement de cuvette de toilettes

0,05 partie en poids de polybétaine B1, B7, B8 ou C1 est ajoutée à 100 parties en poids d'une formulation commerciale de nettoyant pour cuvette de toilette, à base de

- 5
- agents tensioactifs non-ioniques 0,5% en poids
 - agents tensioactifs anioniques 0,5% en poids
 - acide citrique 8% en poids
 - eau 91% en poids

10 La moitié de la surface de la cuvette est traitée à l'aide de la formulation commerciale, l'autre moitié est traitée à l'aide de la formulation commerciale additivée de polybétaine.

La cuvette est rincée à l'aide du flux de la chasse d'eau.

15 La salissure modèle de l'exemple préliminaire 1 est déposée sur l'ensemble de la cuvette à l'aide d'une brosse souple et laissée sécher pendant 20 minutes avant un nouveau flux de chasse d'eau.

Cette étape de dépôt de salissure/séchage/flux de chasse d'eau (« cycle ») est répétée ; on note le nombre de cycles au bout duquel on observe un phénomène d'accumulation de salissure (« soil build-up »).

Les résultats obtenus sont les suivants :

20

Formulation	Nombre de cycles avant « soil build-up »
Commerciale	3
Commerciale + polybétaine B1	19
Commerciale + polybétaine B7	18
Commerciale + polybétaine B8	17
Commerciale + polybétaine C1	17

Le polymère de l'invention améliore donc l'enlèvement et l'antiadhésion des salissures sur les cuvettes des toilettes.

25

Exemple 11 : composition pour le traitement rémanent de carrosserie de voiture

30 Le polymère B7 de l'invention est imprégné sur du carbonate de sodium, et on prépare les deux formulations suivantes :

Composants	Formulation	Formulation
STPP	60	60
Carbonate de sodium	35	35
Tensioactif non-ionique (Rhodoclean MSC)	2	2
Polymère B7	0	3

La poudre est ensuite diluée 200 fois (i.e 10 g de poudre est dissoute dans 2L d'eau) avant d'être appliquée sur la voiture à l'aide d'un jet haute pression de type Karcher. On traite la moitié de la voiture avec la formulation de référence et l'autre moitié avec la formulation additivée de polymère B7.

Après lavage, l'aspect des deux côtés de la voiture est similaire. Après 1 mois d'utilisation, la voiture est rincée à l'eau sans détergent. On compare alors l'aspect traité et non traité. Il apparaît clairement que le film de poussière a été enlevé du côté de la partie traitée avec le polymère de l'invention.

10

Exemple 12: Nettoyage amélioré des surfaces de cuisine

15 Préparation de la salissure

- 60g d'huile de tournesol
- 10g d'huile d'olive et
- 20g de pigments d'oxide de fer

sont mélangés sous agitation dans un bécher en plastique à température ambiante pendant 30 minutes.

Dans un autre bécher, on prépare un agent réticulant par mélange de 45g d'Isooctane et de 1g de Naphthenate de cobalt pendant 30 minutes

La salissure finale qui sera appliquée sur la surface est obtenue en versant 20,0 g de l'agent réticulant dans les 90 g de salissure. Le mélange est agité pendant 5 heures à température ambiante avant application.

25 Matériaux

On utilise plusieurs séries de 8 carrés en Formica® blanc, chacun de 5cmx5cm de côté et de 1,3 cm d'épaisseur. Chaque carré est préalablement nettoyé avec 0,1ml d'éthanol et laissé sécher pendant au moins 30 minutes.

Formulation de prétraitement et méthode de prétraitement

On prépare une solution comprenant 0,4% de polymère B7, 0,5% de tensioactif cationique, 4% d'éthyleneglycol monobutyl éther, 5% d'isopropanol, 1% de trimethylamine.

- 5 0,1ml de solution de prétraitement est pulvérisé sur la surface de chaque carré à évaluer ; on laisse sécher à température ambiante pendant 5 minutes. Une éponge humidifiée à l'eau est passée trois fois sur chaque surface, afin d'assurer l'homogénéité du prétraitement .

Les carrés sont ensuite laissés sécher pendant 3 heures.

10 Formulation de nettoyage final

On prépare une formulation comprenant 0,5% de tensioactif cationique, 4% d'éthyleneglycol monobutyl éther, 5% d'isopropanol, 1% de trimethylamine.

Equipement

« *Grattoir* »

- 15 Il s'agit d'un guide dans lequel les 8 carrés de chaque série sont alignés horizontalement.

Les quatre carrés du centre sont numérotés 3, 4, 5 et 6 ; les carrés placés en extrémités sont numérotés 1 et 2 d'une part et 7 et 8 d'autre part.

- 20 Une barre en métal est placée au-dessus des carrés afin de permettre le passage d'une éponge en cellulose coupée à la dimension de 4cmx4cm, d'un côté à l'autre des carrés ; l'éponge est susceptible d'être appliquée sur les carrés à une pression constante à l'aide d'une vis, et de se déplacer d'un côté à l'autre de carrés 1 à 8, le long du guide.

Rouleau de peinture

- 25 Pour appliquer la salissure sur les carrés.

Test1) prénettoyage

Chacun des 8 carrés est préalablement nettoyé avec 0,1ml d'éthanol et laissé sécher pendant au moins 30 minutes.

30 2) prétraitement

quatre des 8 carrés sont ensuite prétraités selon la méthode donnée ci-dessus

3) alignement dans le grattoir

- 35 les 8 carrés sont alignés dans le grattoir, les quatre carrés prétraités (numérotés 3, 4, 5 et 6) étant situés au centre du grattoir, les carrés non-prétraités (numérotés 1 et 2 d'une part et 7 et 8 d'autre part) étant situés aux extrémités et ne servant qu'à éviter des « effets de bord ».

4) dépôt de la salissure.

Dépôt d'une salissure « légère »

On applique une goutte de salissure sur les carrés 3 et 5 ; cette salissure est ensuite répartie équitablement sur les carrés 3 à 6 par passage du rouleau de peinture.

- 5 Les 8 carrés sont ensuite placés dans une étuve à 250°C et 50% d'humidité relative pendant 24 heures

Dépôt d'une salissure « difficile »

On applique une goutte de salissure sur les carrés 3 et 5 ; cette salissure est ensuite répartie équitablement sur les carrés 3 à 6 par passage du rouleau de peinture.

- 10 On applique une goutte de salissure sur les carrés 4 et 6 ; cette salissure est ensuite répartie équitablement sur les carrés 3 à 6 par passage du rouleau de peinture.

- 15 Les 8 carrés sont ensuite placés dans une étuve à 250°C et 50% d'humidité relative pendant 24 heures

5) nettoyage final

0,1 mL x 2 de formulation de nettoyage final sont appliqués en deux fois à l'aide de l'éponge de cellulose sur les carreaux 3 à 6 prétraités.

- 20 L'éponge de cellulose est ensuite déplacée d'un côté à l'autre des carrés 1 à 8 le long du guide. On compte 1 passage d'éponge lorsque celle-ci est passée du carré 1 au carré 8, ou vice-versa.

On réalise 5 aller-retour (10 passages).

On évalue ensuite visuellement l'enlèvement des salissures :

Une notation de :

- 25 . 0 correspond à aucun enlèvement de salissure
 . 5 correspond à un enlèvement total.

Le test est répété 3 fois en changeant les carrés à évaluer (ceux numérotés de 3 à 6).

- 30 Les notes moyennes obtenues sont les suivantes : pour la référence (i.e carrés traités uniquement avec la formulation ne contenant pas le polymère B7)

Formulation	Salissure Légère	Salissure « difficile »
Référence	1,3	0
Polymère B7	3,5	2

REVENDICATIONS

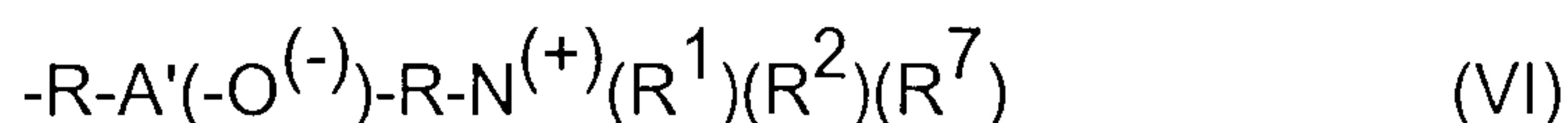
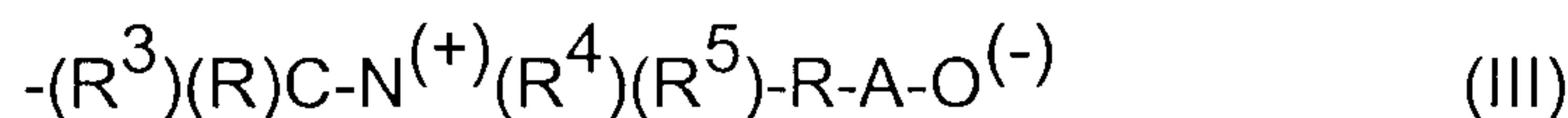
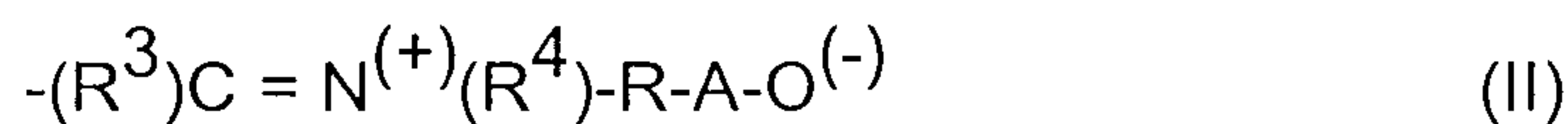
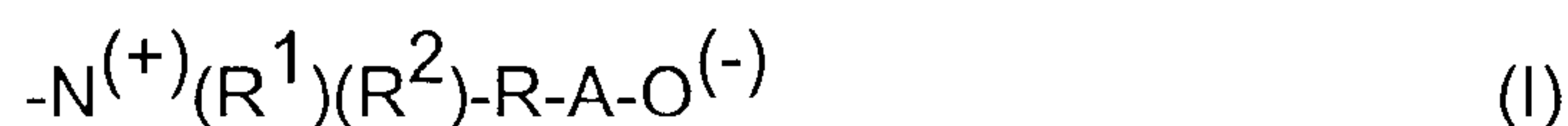
1. Composition pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces dures, comprenant au moins un agent tensioactif, et au moins une polybétaine (B), ladite polybétaine (B) étant caractérisée en ce qu'elle:

- présente des fonctions bétaines portées par des groupes pendants;
- porte, dans une gamme de pH allant de 1 à 14, une charge globale anionique permanente et une charge globale cationique permanente, chaque motif unitaire bétaine portant autant de charge(s) anionique(s) permanente(s) que de charge(s) cationique(s) permanente(s),

10 et

- la charge cationique permanente étant apportée par un ou des cations onium ou inium de la famille du phosphore, du soufre ou de l'azote,
- les fonctions bétaines, dans le cas des cations de la famille de l'azote, étant choisies dans le groupe constituées par les formules (I) à (V) présentant une charge cationique au centre de la fonction et une charge anionique en extrémité de la fonction, et la formule (VI) présentant une charge anionique au centre de la fonction et une charge cationique en extrémité de la fonction, lesdites formules étant les suivantes:

20

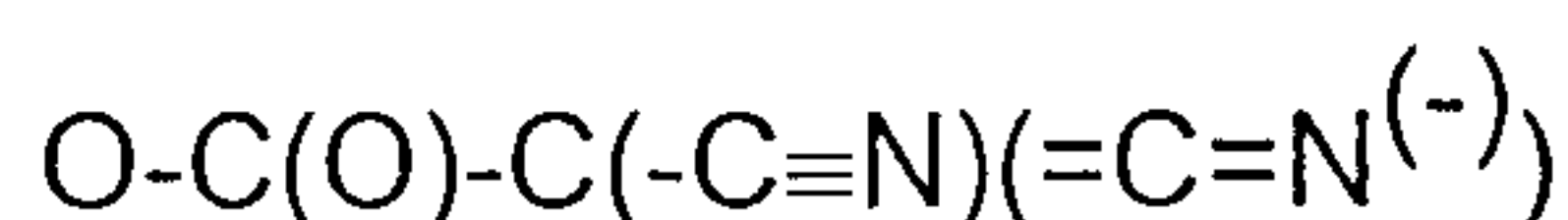
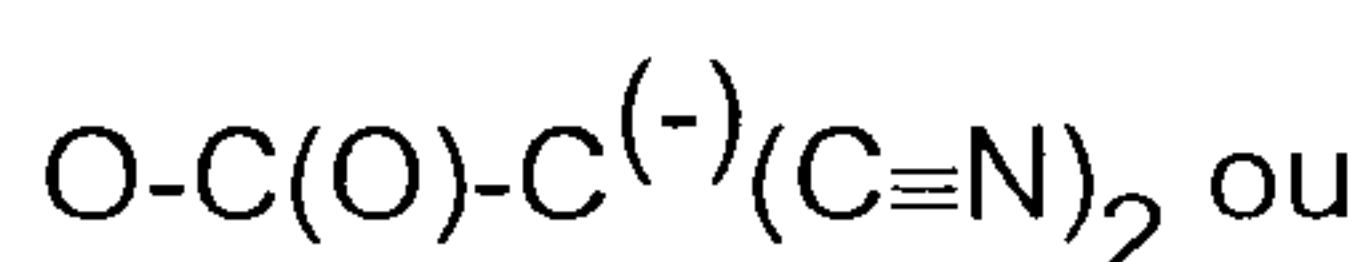
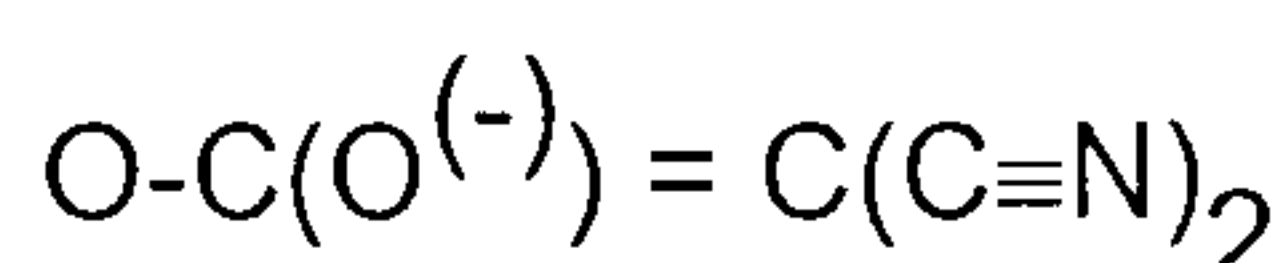


formules (I) à (IV) dans lesquelles:

- les symboles R^1 , R^2 et R^5 , semblables ou différents représentent un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone,
- les symboles R^3 et R^4 représentent des radicaux hydrocarbonés formant avec l'atome d'azote un hétérocycle azoté comportant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes,
- le symbole R^6 représente un radical hydrocarboné formant avec l'atome d'azote un hétérocycle azoté, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes,
- le symbole R représente un radical alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, ou un radical benzène,
- le symbole A représente $S(=O)(=O)$, $OP(=O)(=O)$, $OP(=O)(OR')$, $P(=O)(OR')$ ou $P(=O)(R')$, où R' représente un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone ou un radical phényle,

formule (V) dans laquelle:

- les symboles R^1 , R^2 et R ont la définition donnée ci-dessus et
- le symbole W représente une fonction éthénolate de formule:



formule (VI) dans laquelle:

- les symboles R^1 et R^2 , ont la définition donnée ci-dessus
- le symboles R^7 , semblable ou différent de R^1 ou R^2 , représente un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone,
- le symbole A' représente $-O-P(=O)-O-$

et

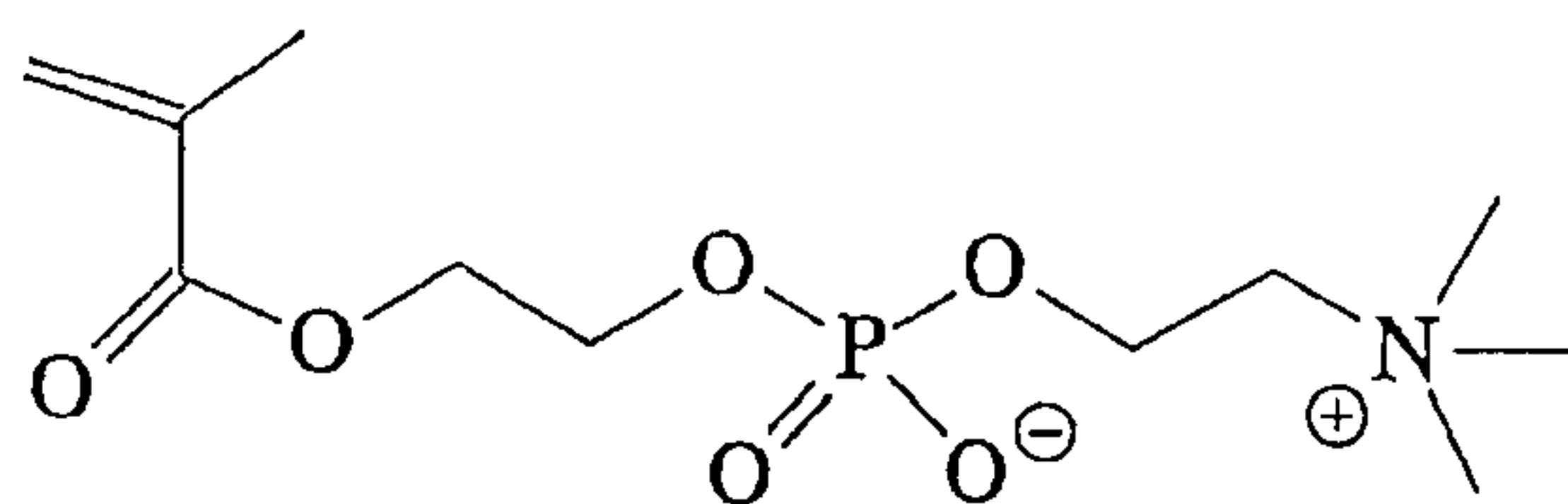
- présente une masse molaire moyenne en masse absolue (M_w) allant de 5 000 à 3 000 000 g/mol.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge anionique permanente de la polybétaine (B) est apportée par un ou des anions sulfonate, phosphate, phosphonate, phosphinate ou éthénolate.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la chaîne hydrocarbonée ou squelette de la polybétaine (B) est une chaîne polyalkylène optionnellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou de soufre.

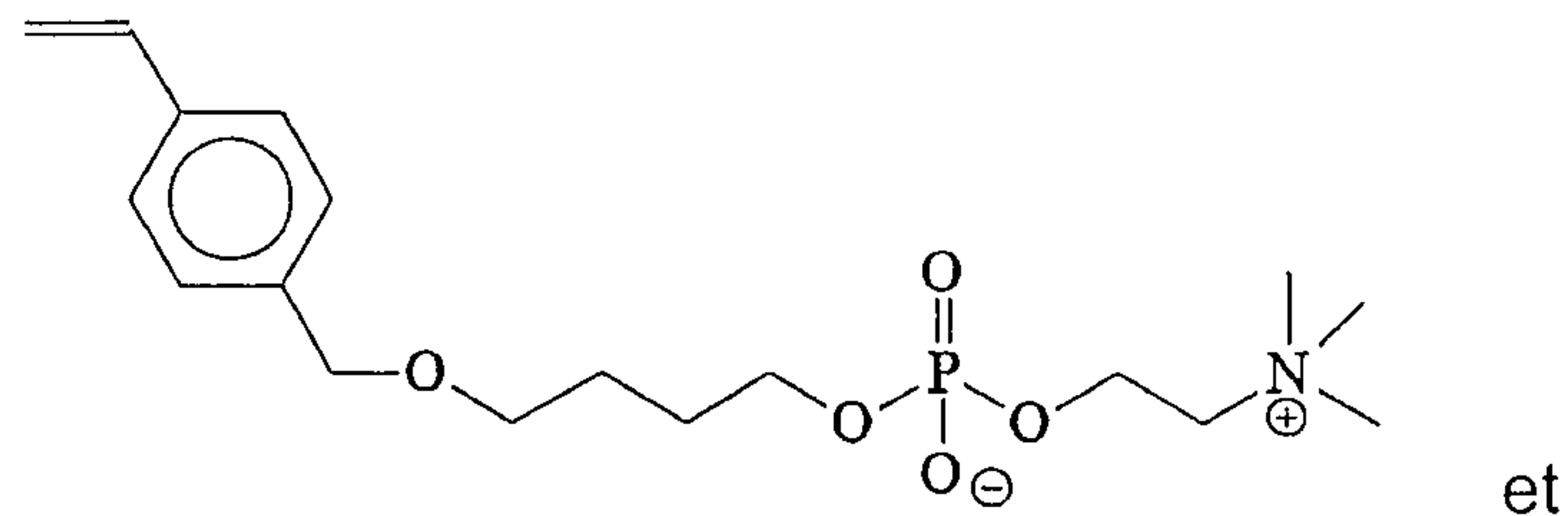
10 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la polybétaine (B) dérive d'au moins un monomère bétaine choisi parmi:

- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl acrylates ou méthacrylates, acrylamido ou méthacrylamido,
- les monomères bétaines hétérocycliques, choisis parmi
les sulfobétaines dérivées de la pipérazine
les sulfobétaines dérivées des 2-vinylpyridine et 4-vinylpyridine, et
la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium bétaine,
- les alkyl ou hydroxyalkyl sulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl allyliques,
- 20 • les alkyl ou hydroxyalkyl sulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl styréniques
- les bétaines issues de diènes et d'anhydrides éthyléniquement insaturés
- les phosphobétaines de formules



et

64



- les bétaines issues d'acétals cycliques;

ou bien en ce que la polybétaine (B) est obtenue par modification chimique d'un polymère précurseur à l'aide d'un composé électrophile sulfonaté.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la polybétaine (B) contient jusqu'à 80% en poids d'unités monomères non-ioniques, non-ionogènes, anioniques ou potentiellement anioniques au pH de la composition ou au pH d'utilisation de la composition.

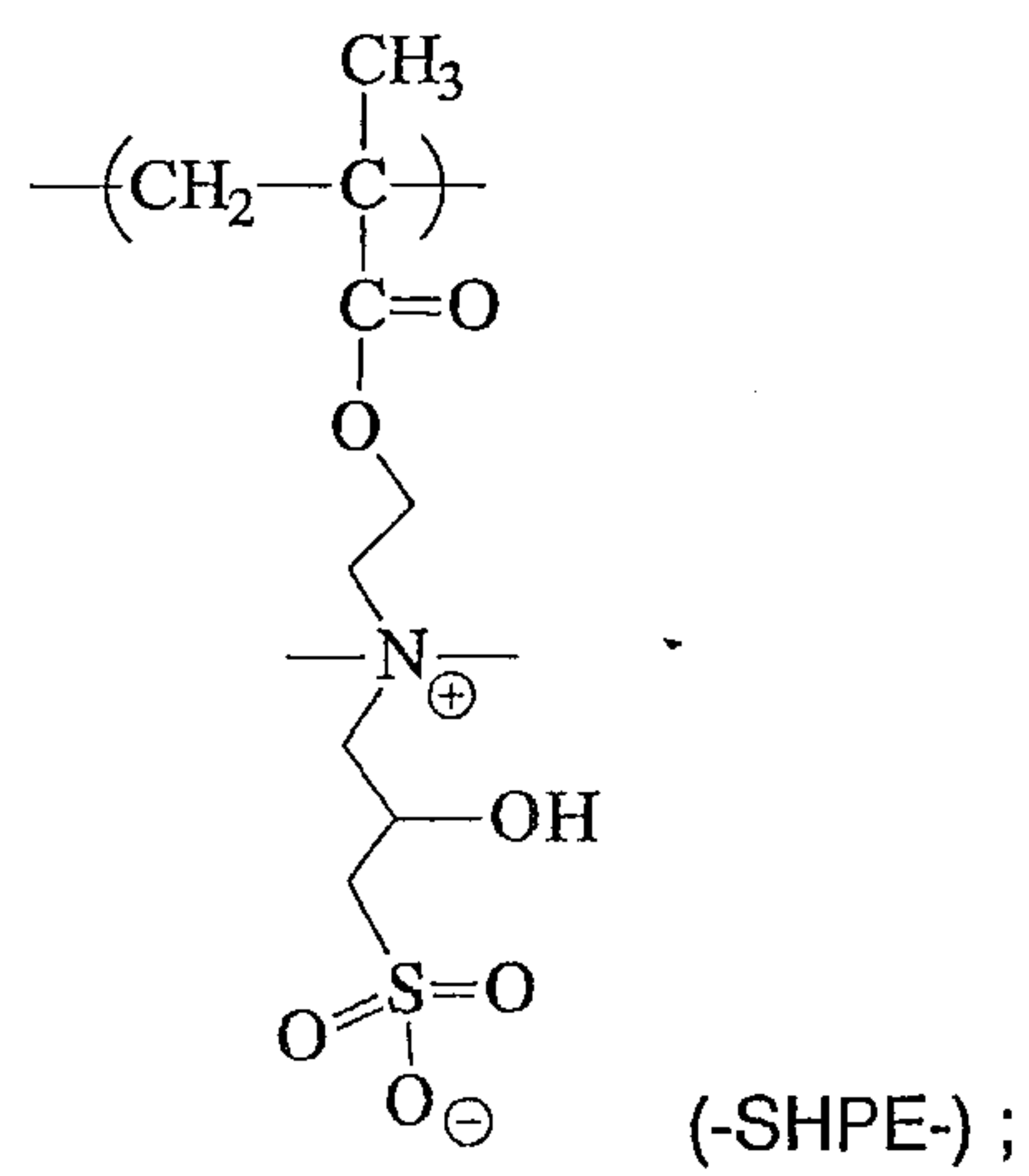
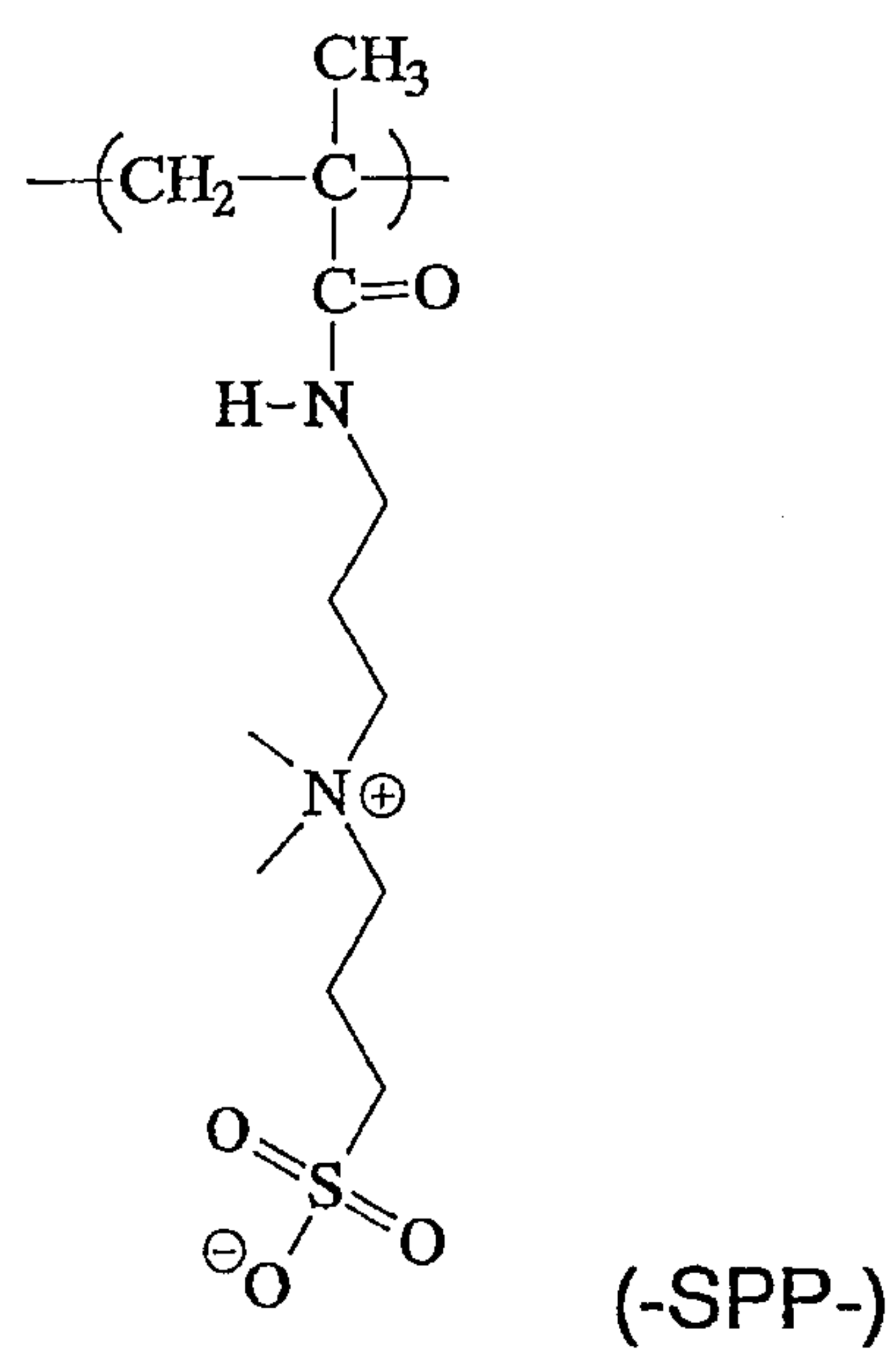
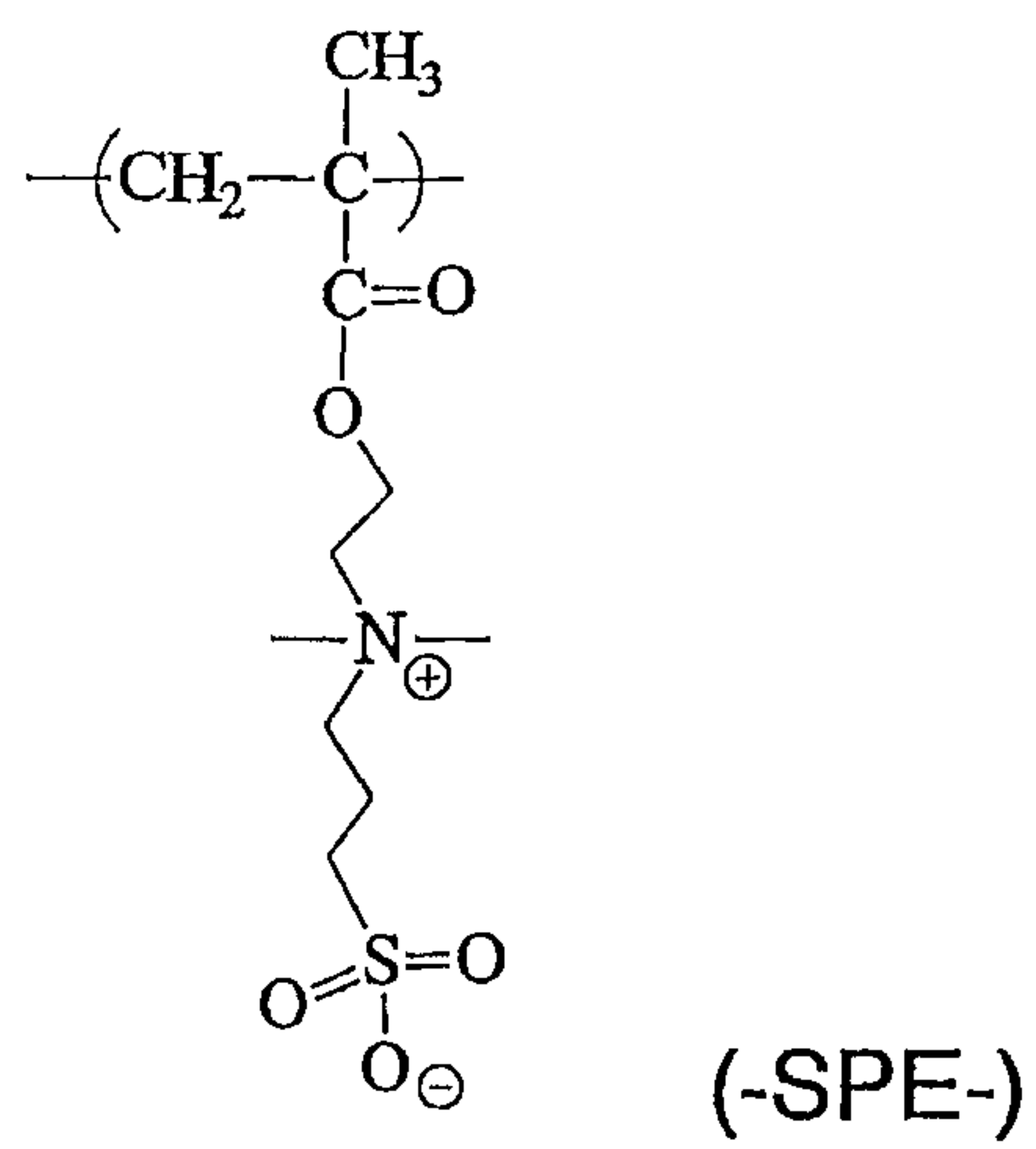
10 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la polybétaine (B) contient jusqu'à 90% molaire d'unités monomères non-ioniques, non-ionogènes, anioniques ou potentiellement anioniques au pH de la composition ou au pH d'utilisation de la composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la polybétaine (B) ne contient pas d'unités monomères autres que des unités bétaines portant autant de charge(s) anionique(s) permanente(s) que de charge(s) cationique(s) permanente(s) à un pH allant de 1 à 14, ou bien moins de 50% molaire d'unités autres potentiellement anioniques.

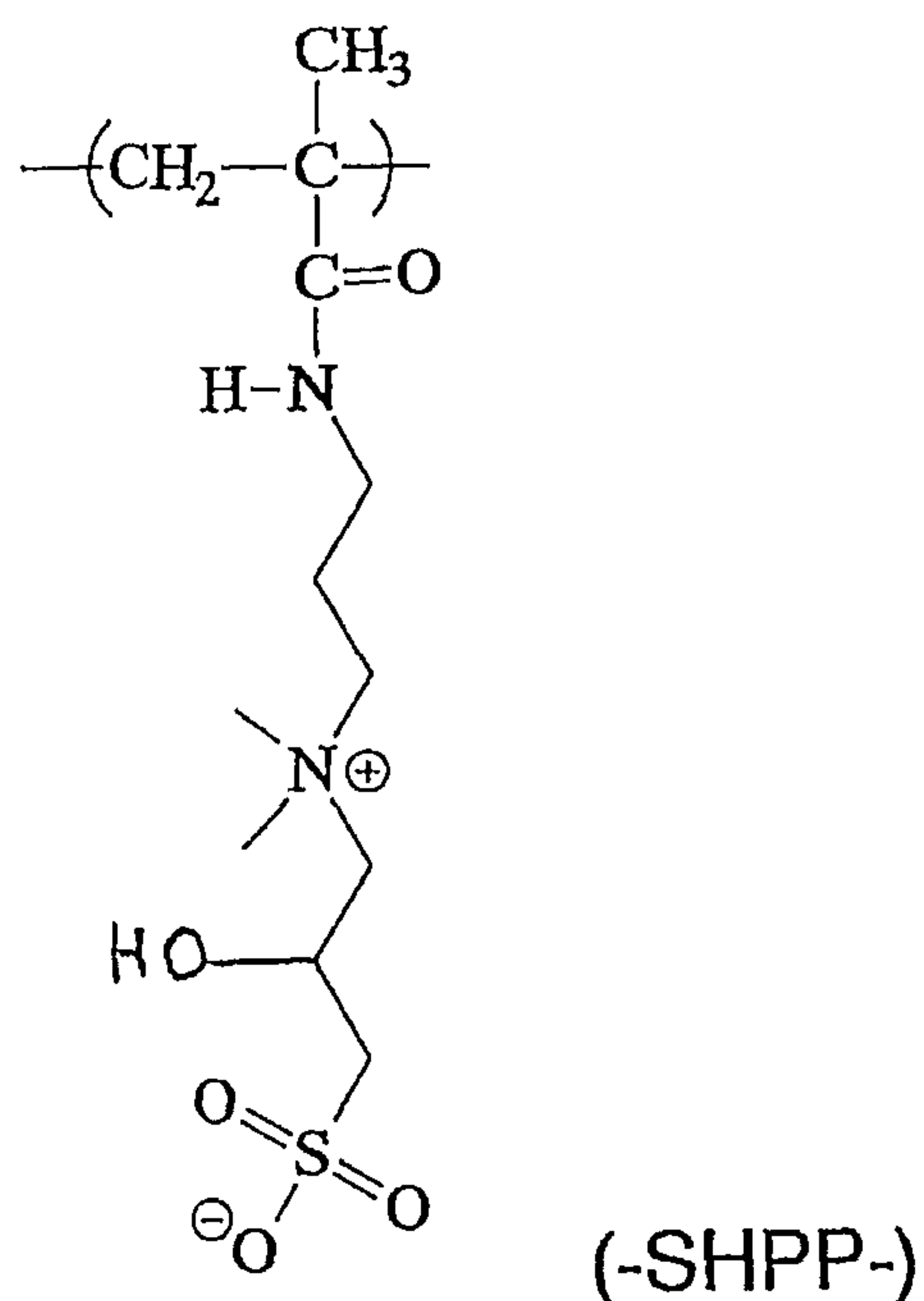
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou 7, caractérisée en ce que la polybétaine (B) est choisie parmi les:

- 20
- les homopolymères formés d'unités bétaines choisies parmi celles de formules (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) et (-SHPP-) suivantes:

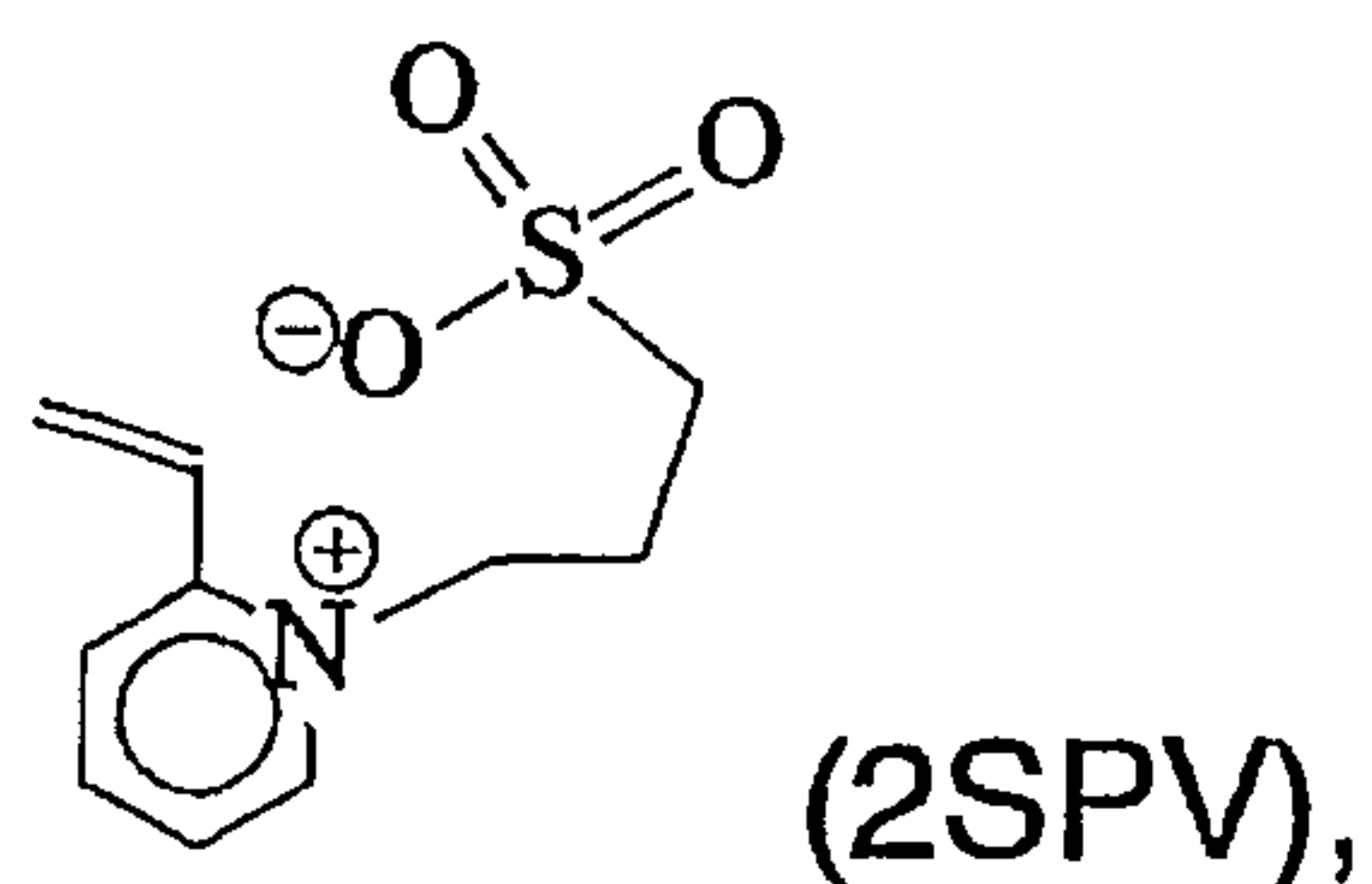
65



et



- les homopolymères de sulfobétaïne dérivée de 2-vinylpyridine de formule:



• les copolymères formés d'unités bétaines dont deux au moins sont différentes et choisies parmi celles de formules (-SPE-), (-SPP-), (SHPE-) et (SHPP) ci-dessus; et

- les copolymères formés d'unités bétaines semblables ou différentes choisies parmi celles de formules (-SPE-), (-SPP-), (-SHPE-) et (-SHPP-) ci-dessus et d'unités acide méthacrylique, la quantité d'unités acide méthacrylique représentant moins de 50% molaire desdits copolymères.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la polybétaïne (B) est choisie parmi les homopolymères ou copolymères formés

d'unités bétaines choisies parmi celles de formules (-SPE-), (-SPP-), (SHPE-) et (-SHPP-) présentant une masse molaire moyenne en masse absolue (M_W) allant de 10 000 à 150 000 g/mol.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la polybétaine (B) est en quantité suffisante pour apporter auxdites surfaces des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur les dites surfaces.

10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la polybétaine (B) représente de 0,001 à 10% du poids de ladite composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le ou les agents tensioactifs représentent de 0,005 à 60% du poids de ladite composition.

20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les agents chélatants, les agents séquestrants ou antitartre, les adjuvants de détergente minéraux, les agents de blanchiment, les charges, les catalyseurs de blanchiment, les agents influant sur le pH, les polymères susceptibles de contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses, les agents hydrotropes, les agents hydratants ou humectants, les biocides ou désinfectants, les solvants à activité nettoyante ou dégraissante, les nettoyants industriels, les solvants organiques hydrosolubles peu nettoyants, les cosolvants, les agents antimousses, les abrasifs, les enzymes, les parfums, les colorants et les agents inhibiteurs de corrosion des métaux.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, pour le nettoyage ou le rinçage de surfaces dures en céramique, verre, métal, résine synthétique ou matière plastique.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, à usage ménager, pour le nettoyage ou le rinçage de salle de bain, de cuisine, des sols en linoléum, carrelage ou ciment, des cuvettes de toilettes, des vitres ou miroirs, de la vaisselle à la main ou en machine.

10 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, à usage industriel ou de collectivité, pour le nettoyage ou le rinçage de réacteurs, de lames d'acier, d'éviers, de cuves, de la vaisselle, des surfaces extérieures ou intérieures des bâtiments, des vitres de bâtiments ou d'immeubles ou des bouteilles.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce qu'elle présente un pH d'au moins 7,5 et comprend de 0,001 à 5% en poids de polybétaine (B).

20 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les agents séquestrants ou antitartre, les biocides ou désinfectants cationiques, les agents tensioactifs, les agents régulateurs de pH, l'eau, les solvants organiques nettoyants ou dégraissants, les cosolvants, les solvants organiques hydrosolubles peu nettoyants, les agents de blanchiments et les parfums.

19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce qu'elle est destinée au nettoyage des cuisines, en ce qu'elle comprend:

- de 0,001 à 1% en poids de polybétaine (B).
- de 1 à 10% en poids de solvant organique hydrosoluble peu nettoyant,
- de 1 à 5% en poids de solvant organique nettoyant ou dégraissant,

- de 0,1 à 2% en poids de monoéthanolamine,
- de 0 à 5% en poids d'au moins un agent tensioactif non cationique,
- de 0 à 1% en poids d'au moins un agent tensioactif cationique à propriété désinfectante la quantité totale d'agent(s) tensioactif(s) représentant de 1 à 50% en poids,

- de 0 à 2% en poids d'un diacide carboxylique comme agent antitartre,
- de 0 à 5% d'un agent de blanchiment,
- et de 70 à 98% en poids d'eau,

et en ce qu'elle présente un pH de 7,5 à 13.

10 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle présente un pH inférieur à 5 et en ce qu'elle comprend un agent acide minéral ou organique et de 0,001 à 5% de son poids de polybétaine (B).

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les agents tensioactifs non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou anioniques ou leurs mélanges, les biocides ou désinfectants cationiques, les agents épaississants, les agents de blanchiment, l'eau, les solvants, les parfums et les abrasifs.

22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce qu'elle est destinée au nettoyage de cuvettes de toilettes, en ce qu'elle comprend:

- 20
- de 0,05 à 5% en poids de polybétaine (B),
 - de 0,1 à 40% en poids d'au moins un agent acide nettoyant,
 - de 0,5 à 10% en poids d'au moins un agent tensioactif,
 - éventuellement de 0,1 à 2% en poids d'au moins un agent tensioactif cationique à propriété désinfectante,
 - optionnellement de 0,1 à 3% en poids d'au moins un agent épaississant,
 - optionnellement de 1 à 10% en poids d'au moins un agent de blanchiment,
 - optionnellement un conservateur, un colorant, un parfum ou un abrasif,

- et de 50 à 95% en poids d'eau
et en ce qu'elle présente un pH de 0,5 à 4.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée au nettoyage des vitres, en ce qu'elle comprend:

- de 0,001 à 10% en poids d'au moins une polybétaine (B),
 - de 0,005 à 20% en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique et/ou anionique,
 - de 0 à 10% en poids d'au moins un agent tensioactif amphotère,
 - de 0 à 30% en poids d'au moins un solvant, et
 - de l'eau,
- et en ce qu'elle présente un pH de 6 à 11.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée au lavage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, en ce qu'elle comprend:

- de 0,01 à 5% en poids d'au moins une polybétaine (B),
 - de 0,2 à 10% en poids d'au moins un agent tensioactif,
 - jusqu'à 90% en poids d'au moins un adjuvant de détergence,
 - jusqu'à 10% en poids d'au moins un agent auxiliaire de nettoyage,
 - jusqu'à 30% en poids d'au moins un agent de blanchiment associé ou non à un activateur de blanchiment, et
 - jusqu'à 50% en poids d'au moins une charge,
- et en ce qu'elle présente un pH de 8 à 13.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée au rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, en ce qu'elle comprend:

- de 0,02 à 10 % en poids d'au moins une polybétaine (B)

- de 0,1 à 20% en poids d'au moins un agent tensioactif,
 - de 0 à 10% en poids d'au moins un acide organique séquestrant du calcium, et
 - de 0 à 15% en poids d'au moins un agent auxiliaire de détergente,
- et en ce qu'elle présente un pH de 4 à 7.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée au lavage de la vaisselle à la main, en ce qu'elle comprend:

10

- de 0,1 à 10% en poids d'au moins une polybétaine (B),
- de 3 à 50% en poids d'au moins un agent tensioactif,
- au moins un agent tensioactif non-ionique,
- au moins un agent bactéricide ou désinfectant non cationique,
- au moins un agent polymère cationique synthétique,
- au moins un polymère susceptible de contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses,
- au moins un agent hydrotrope, et
- au moins un agent hydratant ou humectant ou un agent de protection de la peau

et en ce qu'elle présente un pH de 5 à 9.

20

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée au lavage externe des véhicules motorisés, en ce qu'elle comprend:

- de 0,005 à 10% en poids d'au moins une polybétaine (B),
- de 0 à 30% en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique,
- de 0 à 30% en poids d'au moins un agent tensioactif anionique,
- de 0 à 30% en poids d'au moins un agent tensioactif amphotère et/ou zwitterionique, et
- de 0 à 30% en poids d'au moins un agent tensioactif cationique,

la quantité minimum d'agent tensioactif étant d'au moins 0,5% en poids ;

- de 0 à 99% en poids d'au moins un adjuvant de détergence,
- optionnellement un agent hydrotrope, des charges ou des agents régulant le pH

et en ce qu'elle présente un pH de 8 à 13.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée au nettoyage de surfaces en céramique, en ce qu'elle comprend:

- de 0,02 à 5% en poids d'au moins une polybétaine (B),
 - de 0 à 30% en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique,
 - de 0 à 30% en poids d'au moins un agent tensioactif anionique,
- la quantité totale d'agent tensioactif représentant de 0,5 à 50% en poids,
- de 0 à 25% en poids d'au moins un adjuvant de détergence, et
 - de 0 à 2% en poids d'un agent régulateur de mousse,

et en ce qu'elle présente un pH de 2 à 12.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée au rinçage de parois de douche, en ce qu'elle comprend:

- de 0,02 à 5% en poids d'au moins une polybétaine (B),
- de 0,5 à 5% en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique,
- de l'eau,
- optionnellement au moins un alcool inférieur, et
- optionnellement de 0,01 à 5% en poids d'au moins un agent chélatant des métaux,

et en ce qu'elle présente un pH de 7 à 11.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle est destinée au nettoyage de plaques vitrocéramique, en ce qu'elle comprend:

- de 0,01 à 5% en poids d'au moins une polybétaine (B),
- de 0,1 à 1% en poids d'au moins un agent épaississant,
- de 10 à 60% en poids d'au moins un agent abrasif,
- de 1 à 10% en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique,
- de 0 à 7% en poids d'au moins un solvant, et
- optionnellement des agents d'alcanisation ou des séquestrants,

10 et en ce qu'elle présente un pH de 7 à 12.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée au nettoyage de réacteurs, en ce qu'elle comprend:

- de 0,02 à 5% en poids d'au moins une polybétaine (B),
- de 1 à 50% en poids d'au moins un sel alcalin,
- de 1 à 30% en poids d'un mélange d'agents tensioactifs,
- de 0 à 30% en poids d'au moins un solvant, et

et en ce qu'elle présente un pH de 8 à 14.

20 32. Utilisation, dans une composition comprenant au moins un agent tensioactif pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces dures, d'au moins une polybétaine (B) telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 comme agent permettant apporter auxdites surfaces des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.

33. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée en ce que ladite polybétaine (B) est mise en oeuvre à raison de 0,001 à 10% du poids de ladite composition.

34. Utilisation selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que ladite polybétaine (B) est mise en oeuvre dans une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 12 à 31.

35. Procédé pour améliorer les propriétés des compositions comprenant au moins un agent tensioactif pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces dures, caractérisé en ce que l'on additionne auxdites compositions d'au moins une polybétaine (B) telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.

10 36. Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que ladite polybétaine (B) est ajoutée en quantité suffisante pour apporter auxdites surfaces des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.

37. Procédé selon la revendication 35 ou 36, caractérisé en ce que ladite polybétaine (B) est mise en oeuvre à raison de 0,001 à 10% du poids de ladite composition.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 35 à 37, caractérisé en ce que ladite polybétaine (B) est mise en oeuvre dans une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 12 à 31.

20 39. Procédé pour faciliter le nettoyage ou le rinçage des surfaces dures, caractérisé en ce que l'on met en contact lesdites surfaces avec une composition en milieu aqueux ou hydroalcoolique, comprenant au moins un agent tensioactif et au moins une polybétaine (B), ladite polybétaine (B) étant telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.

40. Procédé selon la revendication 39, caractérisé en ce que ladite polybétaine (B) est présente en quantité suffisante pour apporter auxdites surfaces

des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.

41. Procédé selon la revendication 39 ou 40, caractérisé en ce que ladite polybétaine (B) est mise en oeuvre à raison de 0,001 à 10% du poids de ladite composition.

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 41, caractérisé en ce que ladite polybétaine (B) est mise en oeuvre dans une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 12 à 31.

10 43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 42, caractérisé en ce que ladite composition est mise en oeuvre en quantité telle que, après rinçage éventuel et séchage, la quantité de polybétaine (B) déposée sur la surface soit de 0,0001 à 10 mg/m² de surface traitée.