

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 683**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2017 PCT/EP2017/079943**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2018 WO18095915**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2017 E 17807797 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3545066**

54 Título: **Composiciones de agentes de limpieza que contienen copolímeros**

30 Prioridad:

28.11.2016 DE 102016223590

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

24.10.2024

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**BENSON, HANNAH;
COHRS, CARSTEN;
SCHELERO, NATASCHA y
SAHL, MIKE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 983 683 T3

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

DESCRIPCIÓN

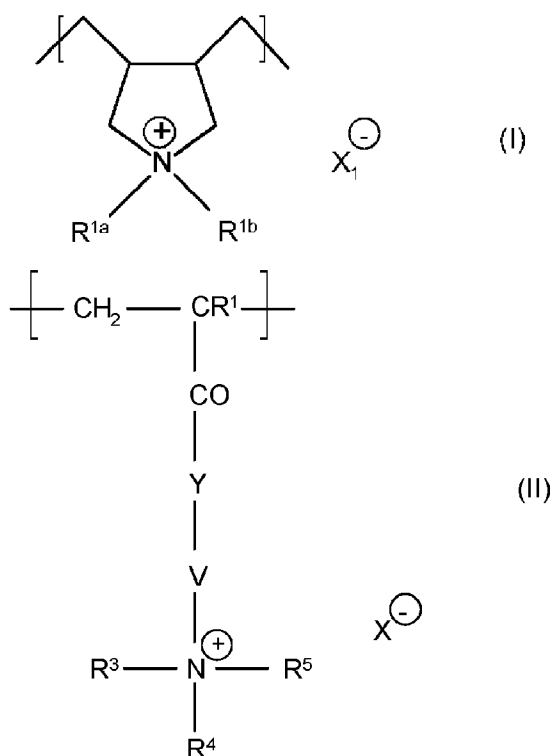
Composiciones de agentes de limpieza que contienen copolímeros

Descripción

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de agentes de limpieza que contienen uno o varios copolímeros (aditivos poliméricos) que contienen unidades estructurales catiónicas (A) y macromonómeros (B) y unidades estructurales (C), así como uno o varios tensioactivos y agua. La invención se refiere además al uso de las composiciones de agentes de limpieza o los copolímeros para el tratamiento de superficies duras, por ejemplo, para conseguir un efecto de limpieza en la superficie, para impartir propiedades hidrófilas a la superficie, para producir brillo en la superficie, para crear propiedades permanentes tales como para lograr propiedades "antimanchas", "antimarcas" o "antirrayas" en la superficie o para lograr un efecto reparador en la superficie. La invención se refiere además a un procedimiento para tratar o limpiar una superficie dura usando las composiciones de agentes de limpieza o los copolímeros.
- 10 Las formulaciones de limpieza comerciales permiten una limpieza eficiente de superficies duras industriales, domésticas o en general. Generalmente se componen de una solución acuosa de agentes tensioactivos, en particular agentes tensioactivos no iónicos y aniónicos, alcohol(es) para facilitar el secado, bases para ajustar el pH y, dado el caso, aminas cuaternarias como agentes desinfectantes.
- 15 Los documentos WO 2013/170001 y WO 2013/170002 describen formulaciones de limpieza que contienen polímeros de polietilenimina alcoxilados y que conducen a una mejora del brillo sobre superficies duras.
- El documento WO 2009/156067 describe formulaciones de limpieza que contienen copolímeros de injerto de sacáridos y que pueden usarse para mejorar la retención del brillo de superficies duras y/o que tienen propiedades hidrofílicas.
- 20 El documento WO 2003/031546 describe composiciones de limpieza antimicrobianas acuosas para tratar superficies duras, con el resultado de mantener o mejorar el brillo de las superficies duras.
- El documento WO 98/49263 describe agentes limpiadores de superficies ácidos y acuosos que contienen un aditivo polimérico y consiguen un brillo mejorado de la superficie.
- 25 El documento US 2014/0005095 describe composiciones de limpieza para superficies duras que consiguen una superficie brillante y sin rayas.
- El documento EP 1196523 B1 describe composiciones de agentes de limpieza que están destinadas al tratamiento de superficies duras en la industria, el hogar o en general y están particularmente destinadas a conferir a esas superficies propiedades hidrófilas así como propiedades protectoras.
- 30 El documento US 2013/0303425 A1 describe agentes de limpieza para superficies duras que contienen un polímero que comprende polietileniminas modificadas y parcialmente cuaternizadas que incorporan unidades de óxido de etileno.
- El documento US 2007/110699 A1 describe composiciones para limpiar superficies que contienen un polímero zwitteriónico.
- El documento US 6 482 793 B1 describe composiciones de agentes de limpieza líquidas para superficies duras que contienen polialcoxilenglicoles y (co)polímeros de vinilpirrolidona.
- 35 El documento EP 0 467 472 A2 describe una composición acuosa para limpiar superficies duras que contiene un polímero cuaternizado catiónico, preferentemente a base de metacrilato de beta(trialquilamonio)etilo.
- El documento US 2014/0378639 A1 describe copolímeros solubles en agua que se emplean para cosméticos y detergentes.
- 40 Aunque ya se pueden conseguir buenos resultados con los sistemas conocidos, aún queda un amplio margen de mejora. Un inconveniente importante de esas formulaciones de limpieza es a menudo que se pueden ver residuos de la formulación de limpieza sobre la superficie dura después del secado en forma de rayas, estrías o manchas, minimizando así el brillo de la superficie.
- 45 El objeto de la presente invención era desarrollar aditivos poliméricos que sean solubles o dispersables en agua y que puedan añadirse a composiciones de agentes de limpieza y, de este modo, proporcionar composiciones de agentes de limpieza, en particular con el resultado de que después de su uso sobre superficies duras, se observen efectos de brillo ventajosos sobre las superficies duras.
- Sorprendentemente, se ha descubierto que este objeto se puede lograr mediante composiciones de agentes de limpieza que contienen
- Z1) uno o varios copolímeros que contienen
- 50 a) del 0,1 al 99,8% en moles, preferentemente del 25,0 al 80,0% en moles y de manera particularmente preferida

- del 25,0 al 77,6% en moles de una o varias unidades estructurales catiónicas (A),
- b) del 0,1 al 99,8% en moles, preferentemente del 0,4 al 4,5% en moles y de manera particularmente preferida del 0,5 al 4,4% en moles de una o varias unidades estructurales de macromonomero (B) y
- c) del 0,1 a 99,8% en moles de una o varias unidades estructurales (C) que difieren de las unidades estructurales (A) y (B),

5 caracterizadas porque la una o varias unidades estructurales catiónicas (A) están representadas por las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):



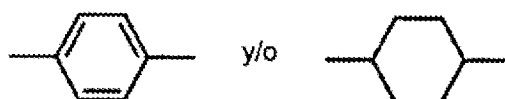
10 en donde

R¹ y R^{1a} son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno y/o un radical metilo,

15 R^{1b}, R³, R⁴ y R⁵ son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferentemente 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo con 6 a 14 átomos de carbono y/o polietilenglicol (PEG), preferentemente son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno y/o metilo y de manera particularmente preferida cada uno es metilo,

Y es igual o diferente y representa oxígeno, NH y/o NR³,

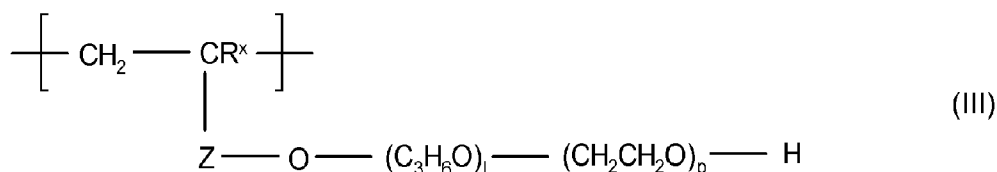
20 V es igual o diferente y representa -(CH₂)_x,



x es igual o diferente y representa un número entero del 1 al 6,

X y X₁ son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro un átomo de halógeno, sulfato de alquilo C₁-C₄ y/o sulfonato de alquilo C₁-C₄,

25 y la una o varias unidades estructurales macromonomeras (B) están representadas por la fórmula general (III):



en donde

R^x es igual o diferente y representa H y/o metilo,

Z es igual o diferente y representa C=O y/o O(CH₂)₄ y preferentemente es O(CH₂)₄,

5 l en promedio molar, es un número de 0 a 7 y preferentemente de 0 a 6, y

p en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferentemente de 11 a 150 y de manera particularmente preferida de 12 a 150,

10 y la una o varias unidades estructurales (C) representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en acrilamidas no catiónicas, metacrilamidas no catiónicas y lactamas sustituidas con N-vinilo con 5 a 7 átomos en el anillo,

y

Z2) es uno o varios tensioactivos

y

Z3) es agua,

15 en donde la composición de agente de limpieza contiene el uno o varios copolímeros del componente Z1) en una cantidad de 0,005 a 10% en peso, referida al peso total de la composición de agente de limpieza.

Por ello, la invención tiene por objeto composiciones de agentes de limpieza que contienen

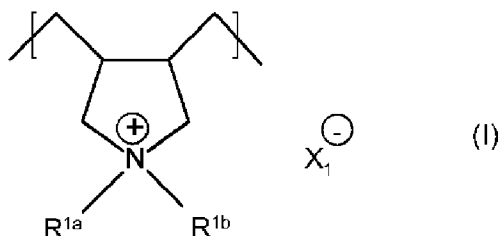
Z1) uno o varios copolímeros que contienen

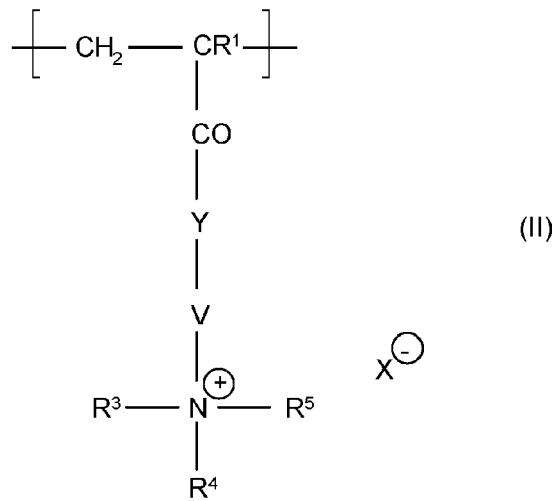
20 a) del 0,1 al 99,8% en moles, preferentemente del 25,0 al 80,0% en moles y de manera particularmente preferida del 25,0 al 77,6% en moles de una o varias unidades estructurales catiónicas (A),

b) del 0,1 al 99,8% en moles, preferentemente del 0,4 al 4,5% en moles y de manera particularmente preferida del 0,5 al 4,4% en moles de una o varias unidades estructurales de macromonómero (B) y

c) del 0,1 a 99,8% en moles de una o varias unidades estructurales (C) que difieren de las unidades estructurales (A) y (B),

25 caracterizadas porque la una o varias unidades estructurales catiónicas (A) están representadas por las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):





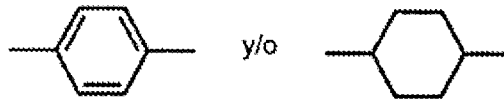
en donde

R¹ y R^{1a} son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno y/o un radical metilo,

5 R^{1b}, R³, R⁴ y R⁵ son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferentemente 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo con 6 a 14 átomos de carbono y/o polietilenglicol (PEG), preferentemente son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno y/o metilo y de manera particularmente preferida cada uno es metilo,

10 Y es igual o diferente y representa oxígeno, NH y/o NR³,

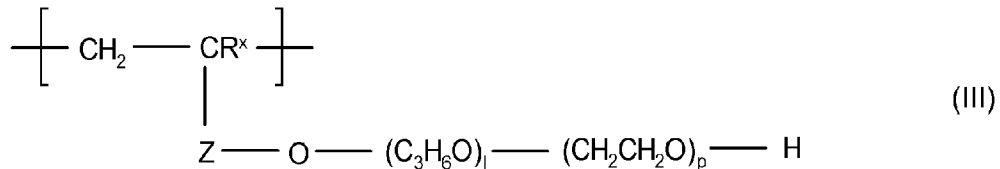
V es igual o diferente y representa -(CH₂)_x-,



x es igual o diferente y representa un número entero del 1 al 6,

15 X y X₁ son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro un átomo de halógeno, sulfato de alquilo C₁-C₄ y/o sulfonato de alquilo C₁-C₄,

y la una o varias unidades estructurales macromonómeras (B) están representadas por la fórmula general (III):



en donde

20 R^x es igual o diferente y representa H y/o metilo,

Z es igual o diferente y representa C=O y/o O(CH₂)₄ y preferentemente es O(CH₂)₄,

l en promedio molar, es un número de 0 a 7 y preferentemente de 0 a 6, y

p en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferentemente de 11 a 150 y de manera particularmente preferida de 12 a 150,

25 y la una o varias unidades estructurales (C) representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en acrilamidas no catiónicas, metacrilamidas no catiónicas y lactamas sustituidas con N-vinilo con 5 a 7 átomos en el anillo,

y

Z2) es uno o varios tensioactivos

y

Z3) es agua,

5 en donde la composición de agente de limpieza contiene el uno o varios copolímeros del componente Z1) en una cantidad de 0,005 a 10% en peso, referida al peso total de la composición de agente de limpieza.

10 En el contexto de la invención, la expresión "superficie dura" significa una superficie hecha a base de materiales dimensionalmente estables, por ejemplo, de plástico, cerámica, piedra como por ejemplo piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo y metales como por ejemplo acero inoxidable, normalmente superficies en zonas de cocinas y sanitarias, por ejemplo, en cocinas, baños y aseos en el hogar pero también en el sector industrial, por ejemplo, en carnicerías, mataderos, lecherías, depósitos de almacenamiento de alimentos o de productos industriales, así como en áreas públicas, como por ejemplo, fachadas de edificios, piscinas o estaciones de tren.

15 El documento WO 2012/076365 A1 describe copolímeros catiónicos que contienen unidades estructurales catiónicas y unidades estructurales macromonómeras, así como su uso como aditivos para sistemas de materiales de construcción, en particular a base de sulfato de calcio.

20 El documento WO 2008/049549 A2 describe copolímeros catiónicos modificados hidrófobamente, que presentan al menos tres unidades estructurales diferentes, de las cuales una de ellas presenta un grupo fenilo terminal o un grupo fenilo específicamente sustituido. Con ayuda de los copolímeros se puede conseguir una mejora significativa de la retención de agua en sistemas de materiales de construcción acuosos a base de aglutinantes hidráulicos, como por ejemplo, cemento, especialmente en combinación con tensioactivos aniónicos, incluso en el caso de altas cargas de sal.

25 En el documento WO 2008/141844 A1 se describen dispersiones que contienen partículas inorgánicas, agua y al menos un polímero soluble en agua. El al menos un polímero soluble en agua tiene unidades repetidas derivadas de monómeros que tienen al menos un grupo amonio cuaternario, unidades repetidas derivadas de monómeros que tienen al menos un grupo carboxi y unidades repetidas derivadas de monómeros de éster que contienen grupos de polialcoialquileno con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 3.000 g/mol a 10.000 g/mol. Las dispersiones se pueden utilizar en particular para la producción de hormigón y se pueden procesar durante un período de tiempo muy largo.

30 El documento WO 2008/046652 A1 describe polímeros de injerto que pueden obtenerse mediante copolimerización de al menos un macromonómero específico y al menos otro monómero que presenta un doble enlace etilénicamente insaturado polimerizable así como su uso como dispersantes, por ejemplo, en concentrados de pigmentos.

En el documento US 2011/0144264 A1 se describe el uso de sustancias como por ejemplo ésteres de ácido (met)acrílico de polietilenglicol o poli(etilen-copropilen)glicol, que pueden contribuir a la estabilización durante el proceso de producción de látex, mediante una polimerización en emulsión de al menos un monómero polimerizable.

35 En el documento JP 2008-056711 A se describen copolímeros con un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 1.000.000, que contienen unidades estructurales que se forman mediante polimerización de determinados monómeros catiónicos, monómeros modificados con polioxialquileno y monómeros reticulables y que pueden contener adicionalmente otras unidades estructurales que se forman mediante polimerización de otros monómeros que pueden copolimerizarse con los monómeros mencionados anteriormente. Los copolímeros se pueden utilizar, por ejemplo, como agentes antiestáticos para polímeros termoplásticos.

40 Una ventaja de la invención es que los copolímeros del componente Z1) se pueden añadir a agentes de limpieza, generando así un efecto de brillo en las superficies duras sobre las que se aplican.

45 Otra ventaja de la invención es que los copolímeros del componente Z1) se pueden añadir a composiciones de agentes de limpieza y confieren propiedades hidrófilas a las superficies duras sobre las que se aplican. Se puede reducir el ángulo de contacto entre una superficie tratada y una gota de agua o una gota de una composición de agente de limpieza acuosa. La presencia de marcas o manchas dejadas sobre las superficies duras por el agua o las composiciones detergentes acuosas que han entrado en contacto con ellas, está relacionada con el fenómeno de contracción de las gotas de agua o de las composiciones detergentes acuosas al entrar en contacto con superficies duras que deja huellas sobre las superficies más tarde cuando se secan. Además, al reducir el ángulo de contacto entre la superficie tratada y una gota de agua, se puede mejorar la velocidad de secado de la superficie.

50 Se pueden conseguir además ventajosamente efectos de reparación sobre la superficie dura sobre la que se han aplicado las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

Las composiciones de agentes de limpieza según la invención también pueden producir efectos de limpieza ventajosos cuando se usan sobre una superficie dura.

En las superficies duras sobre las que se han aplicado composiciones de agentes de limpieza según la invención, se pueden conseguir ventajosamente propiedades permanentes tales como propiedades "antimanchas", "antimarcas" o "antirrayas".

5 Otras ventajas de la invención con respecto a las superficies duras sobre las que se han aplicado composiciones de agentes de limpieza según la invención pueden ser, por ejemplo, las siguientes: se puede reducir el que se vuelva a ensuciar la superficie y se puede facilitar una nueva limpieza de la superficie. Mediante el tratamiento de una superficie dura con composiciones de agentes de limpieza según la invención se pueden eliminar ventajosamente restos de grasa y restos de jabón de cal y además se puede eliminar ventajosamente la cal y reducir la formación de nuevos depósitos de cal. También se puede minimizar o prevenir la formación de una biopelícula sobre las superficies y
10 también se puede facilitar el aclarado de las superficies.

Las composiciones de agentes de limpieza según la invención o los copolímeros del componente Z1) se pueden utilizar de tal manera que después de la aplicación permanecen sobre la superficie dura (implementación "dejar actuar") o se retiran de ella y preferentemente se eliminan aclarando con agua (implementación "aclarado").

15 El uso de las composiciones de agentes de limpieza según la invención o de los copolímeros del componente Z1) se puede realizar, por ejemplo, ventajosamente sobre superficies duras en baños o cocinas, sobre suelos o en aseos.

Preferiblemente, la una o varias unidades estructurales catiónicas (A) del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en cloruro de [2-(acrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [2-(acriloilamino)-etil]-trimetilamonio, metosulfato de [2-(acrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro o metosulfato de [2-(metacrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(acriloilamino)-propil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), de manera particularmente preferida representan la una o varias unidades estructurales catiónicas (A) del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, al menos una especie de monómero seleccionada a partir del grupo formado por cloruro de [3-(acriloilamino)-propil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio y de manera especialmente preferente representa la una o varias unidades estructurales catiónicas (A) del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio.
20
25

30 Preferiblemente, la una o varias unidades estructurales macromonómeras (B) de la fórmula (III) del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo compuesto por polietilenglicol-viniloiloxi-butiléter, polietilenglicol-co-polipropilenglicol-viniloilobutiléter (en donde l en promedio molar es un número de 1 a 7, preferentemente de 2 a 6 y de manera particularmente preferida de 3 a 6), (met)acrilato de polietilenglicol y (met)acrilato de polietilenglicol-co-polipropilenglicol (en donde l, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferentemente de 2 a 6 y de manera particularmente preferida de 3 a 6).
35

En el contexto de la presente invención, el término "(met)acrilato" incluye tanto el compuesto de acrilato correspondiente como el compuesto de metacrilato correspondiente.

40 Se prefieren especialmente uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención en una o varias unidades estructurales macromonómeras (B) de la fórmula (III)

i) R^x es H, $l = 0$ y p , en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferentemente de 11 a 150 y de manera particularmente preferida de 12 a 150, cuando Z es $O(CH_2)_4$ o

45 ii) R^x es igual o diferente y representa H y/o metilo, l, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferentemente de 2 a 6 y de manera particularmente preferida de 3 a 6 y p , en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferentemente de 11 a 150 y de manera particularmente preferida de 12 a 150, cuando Z es $C=O$.

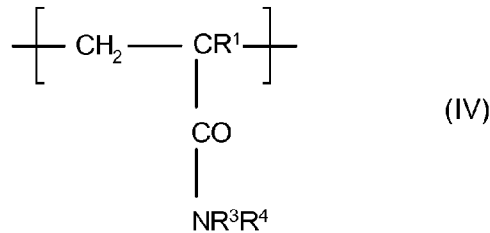
El uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen, además de las unidades estructurales (A) y (B), una o varias unidades estructurales (C), que se diferencian de las unidades estructurales (A) y (B) y en donde uno o varios copolímeros contienen

50 del 0,1 al 99,8% en moles de una o varias unidades estructurales (A), del 0,1 al 99,8% en moles de una o varias unidades estructurales (B) y del 0,1 al 99,8% en moles de una o varias unidades estructurales (C),

preferentemente del 25,0 al 80,0% en moles de la una o varias unidades estructurales (A), del 0,4 al 4,5% en moles de una o varias unidades estructurales (B) y del 15,5 al 74,6% en moles de una o varias unidades estructurales (C), y de manera particularmente preferida del 25,0 al 77,6% en moles de la una o varias unidades estructurales (A), del 0,5 al 4,4% en moles de la una o varias unidades estructurales (B) y del 18,0 al 74,5% en moles de la una o varias unidades estructurales (C).
55

La una o varias unidades estructurales (C) del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en acrilamidas no catiónicas, metacrilamidas no catiónicas y lactamas sustituidas con N-vinilo con 5 a 7 átomos en el anillo.

- 5 Se da preferencia a la una o varias unidades estructurales (C) del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención seleccionadas a partir del grupo formado por el producto de polimerización de al menos una lactama sustituida con N-vinilo con 5 a 7 átomos en el anillo y las unidades estructurales de las siguientes fórmulas generales (IV) y/ o (V):

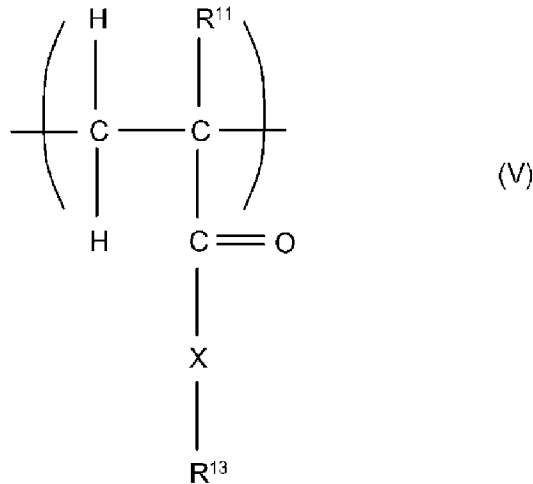


10 en donde

R¹ es igual o diferente y significa hidrógeno y/o metilo, y

R³ y R⁴ son cada uno iguales o diferentes e independientemente uno de otro representan cada uno hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferentemente 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo con 6 a 14 átomos de carbono, un radical alquilarilo con 7 a 14 átomos de carbono, un grupo monohidroxialquilo C₁-C₅ lineal o ramificado y/o polietilenglicol (PEG).

15



en donde

R¹¹ es igual o diferente y representa H y/o metilo;

20 X es igual o diferente y representa NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4; y

R¹³ es igual o diferente y representa OH, N(CH₃)₂, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H para-sustituido.

Entre los productos de polimerización seleccionados entre lactamas sustituidas con N-vinilo con 5 a 7 átomos en el anillo, se prefiere el producto de polimerización de N-vinilpirrolidona.

25 Los grupos SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H para-sustituido en las unidades estructurales de fórmula (V) también puede estar presentes en forma de sal, preferentemente como sal NH₄⁺, sal alcalina o alcalinotérrica y de manera especialmente preferida como sal NH₄⁺ o como sal Na⁺.

30 Entre las unidades estructurales de fórmula (V) en donde R¹³ es N(CH₃)₂, se prefieren aquellas unidades estructurales que representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en [3-(metacriloilamino)-propil]-dimetilamina (R¹¹ = metilo; X = NH-(C_nH_{2n}) con n = 3 y R¹³ = N(CH₃)₂) y [3-(acriloilamino)-propil]-dimetilamina (R¹¹ = H; X = NH-(C_nH_{2n}) con n = 3 y R¹³ = N(CH₃)₂).

Entre las unidades estructurales de la fórmula (V) se prefieren aquellas que presentan el producto de polimerización

de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo formado por [3-(acriloilamino)-propil]-dimetilamina, [3-(metacriloilamino)-propil]-dimetilamina, ácido 2-acriloilamino-2-metilpropanosulfónico y las sales del ácido 2-acriloilamino-2-metilpropanosulfónico y de manera particularmente preferida aquellas que presentan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en

5 De manera extremadamente preferida, la o las unidades estructurales (C) de uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención se seleccionan a partir de las unidades estructurales de la fórmula general (IV).

10 De manera muy especialmente preferente, la una o varias unidades estructurales (C) del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, presentan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo formado por acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-isopropilacrilamida y N-butilacrilamida terciaria y además preferentemente la una o varias unidades estructurales (C) del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de

15 limpieza según la invención, presentan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo formado por N,N-dimetilacrilamida y N-isopropilacrilamida.

En una realización preferida de la invención, uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen unidades estructurales (A), (B) y (C) como unidades estructurales recurrentes, pero no contienen otras unidades estructurales recurrentes.

20 En una realización preferida de la invención, las unidades estructurales recurrentes de uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, consisten en:

de 23,0 a 77,6% en moles, preferentemente de 25,0 a 77,6% en moles, de una o varias unidades estructurales catiónicas (A) que son el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio,

25 de 0,1 a 7,0% en moles, preferentemente de 0,5 a 4,4% en moles, de una o varias unidades estructurales macromonómeras (B) de la fórmula general (III), en donde R^x es H, Z es O(CH₂)₄, l es = 0 y p, en promedio molar, es un número de 22 al 150, y

30 de 18,0 a 74,5% en moles de una o varias unidades estructurales (C) que presentan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en N,N-dimetilacrilamida y N-isopropilacrilamida.

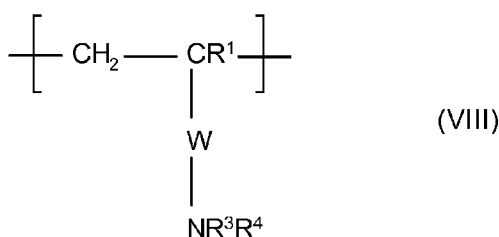
En otra realización preferida de la invención, el uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen, además de las unidades estructurales (A), (B) y (C), una o varias unidades estructurales (D), que son diferentes de las unidades estructurales (A), (B) y (C) y en donde el uno o varios copolímeros contienen

35 preferentemente de 0,1 a 99,7% en moles de una o varias unidades estructurales (A), de 0,1 a 99,7% en moles de una o varias unidades estructurales (B), de 0,1 a 99,7% en moles de una o varias unidades estructurales (C) y de 0,1 a 99,7% en moles de una o varias unidades estructurales (D), de manera especialmente preferida de 25,0 a 80,0% en moles de una o varias unidades estructurales (A), de 0,4 a 4,5% en moles de una o varias unidades estructurales (B), de 15,5 a 60,0% en moles de una o varias unidades estructurales (C) y de 0,1 a

40 14,6% en moles de una o varias unidades estructurales (D), y

de manera especialmente preferente de 25,0 a 77,6% en moles de una o varias unidades estructurales (A), de 0,5 a 4,4% en moles de una o varias unidades estructurales (B), de 18,0 a 50,0% en moles de una o varias unidades estructurales (C) y de 0,5 a 24,6% en moles de una o varias unidades estructurales (D).

45 Si uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen una o varias unidades estructurales (D), en una realización especialmente preferida de la invención contienen una o varias unidades estructurales (D) seleccionadas a partir de las unidades estructurales de la siguiente fórmula general (VIII):



en donde

W es igual o diferente y representa $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_x$,

X es un número entero de 1 a 6, preferentemente 2 o 3,

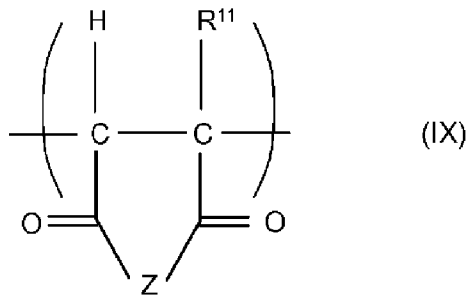
R¹ es igual o diferente y significa hidrógeno y/o metilo, y

- 5 R³ y R⁴ son cada uno iguales o diferentes e independientemente uno de otro y representan cada uno hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferentemente 5 a 8 átomos de carbono, un radical arilo con 6 a 14 átomos de carbono y/o polietilenglicol (PEG).

- 10 Si el uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen una o varias unidades estructurales (D), en una realización especialmente preferida de la invención, éstas se seleccionan a partir de las unidades estructurales de la fórmula (VIII).

Entre las unidades estructurales de la fórmula (VIII) se prefieren aquellas que contienen el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo compuesto por [2-(metacrililoiloxi)-etil]-dimetilamina, [2-(acrililoiloxi)-etil]-dimetilamina, [2-(metacrililoiloxi)-etil]-dietilamina y [2-(acrililoiloxi)-etil]-dietilamina.

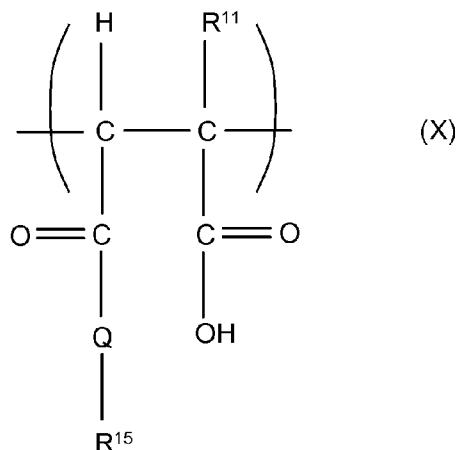
- 15 Si uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen una o varias unidades estructurales (D), en otra realización especialmente preferida de la invención contienen una o varias unidades estructurales (D) seleccionadas a partir de las unidades estructurales de las siguientes fórmulas generales (IX) y/o (X):



20 en donde

R¹¹ es igual o diferente y representa H y/o metilo;

Z es igual o diferente y representa O y/o NH;



en donde

- 25 R¹¹ es igual o diferente y representa H y/o metilo;

Q es igual o diferente y representa O y/o NH;

y

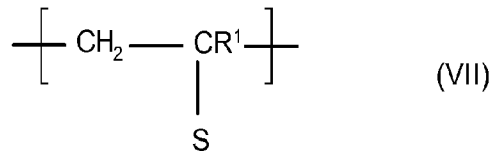
5 R^{15} es igual o diferente y representa H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ con $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 ; $(C_nH_{2n})-OH$ con $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 ; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ con $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 ; $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ con $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 ; $(C_6H_4)-SO_3H$; $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ y/o $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_u-R^{16}$ con $m = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $e = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $A' = C_xH_{2x'}$ con $x' = 2, 3, 4$ o 5 , $u =$ un número entero de 1 a 350 y R^{16} igual o diferente y representado por un grupo alquilo C_1-C_4 ramificado o no ramificado.

Si el uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen una o varias unidades estructurales (D), en otra realización especialmente preferida de la invención éstas se seleccionan a partir de las unidades estructurales de las fórmulas (IX) y/o (X).

10 Las unidades estructurales de la fórmula (X) también pueden estar presentes en forma de sal, preferentemente como sal NH_4^+ , sal alcalina o alcalinotérrica y de manera especialmente preferida como sal NH_4^+ o como sal Na^+ .

Entre las unidades estructurales de las fórmulas (IX) y (X) se prefieren aquellas que presentan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo formado por anhídrido maleico, ácido maleico y las sales de ácido maleico.

15 Si uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen una o varias unidades estructurales (D), en otra realización especialmente preferida de la invención contienen una o varias unidades estructurales (D) seleccionadas a partir de las unidades estructurales de la siguiente fórmula general (VII):



en donde

20 S es igual o diferente y representa $-COOM_k$,

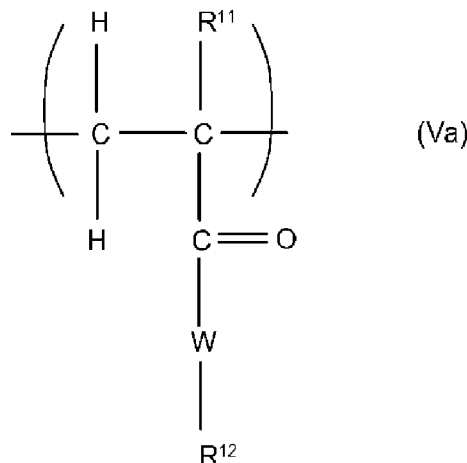
R^1 es igual o diferente y representa H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 ramificado o no ramificado y está preferentemente representado por H o metilo; y

M es un catión seleccionado a partir del grupo formado por ion hidrógeno, ion alcalino y ion alcalinotérrico, con $k =$ valencia.

25 Si el uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen una o varias unidades estructurales (D), en otra realización especialmente preferida de la invención éstas se seleccionan a partir de las unidades estructurales de la fórmula (VII).

30 Entre las unidades estructurales de fórmula (VII) se prefieren aquellas que presentan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo formado por ácido acrílico, acrilato de sodio, acrilato de potasio, ácido metacrílico, metacrilato de sodio y metacrilato de potasio.

Si uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen una o varias unidades estructurales (D), en otra realización especialmente preferida de la invención contienen una o varias unidades estructurales (D) seleccionadas a partir de las unidades estructurales de las siguientes fórmulas generales (Va), (Vb) y/o (Vc):

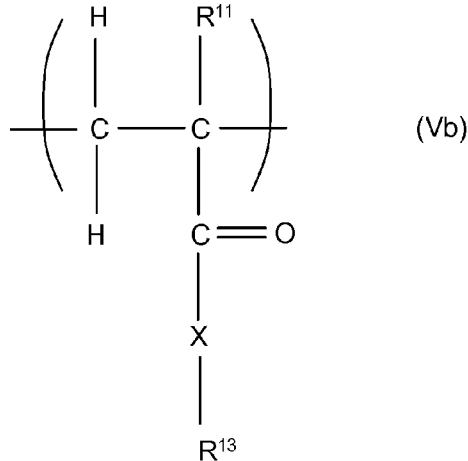


en donde

R¹¹ es igual o diferente y representa H y/o metilo;

W es igual o diferente y representa O;

R¹² es igual o diferente y representa un grupo monohidroxialquilo C₁-C₅ ramificado o no ramificado;



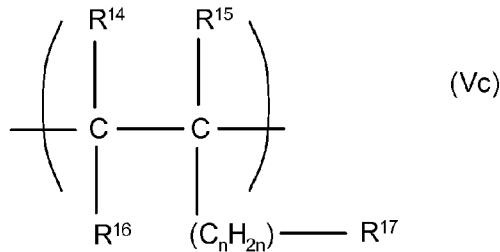
5

en donde

R¹¹ es igual o diferente y representa H y/o metilo;

X es igual o diferente y representa O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4;

R¹³ es igual o diferente y representa OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H para-sustituido,



10

en donde

R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ son cada uno igual o diferente y cada uno está representado independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

n es igual o diferente y representa 0, 1, 2, 3 y/o 4;

15 R¹⁷ es igual o diferente y representa (C₆H₅), OH OR^y, en donde R^y es un grupo alquilo con 1 a 8 y preferentemente 4 átomos de carbono, y/o -OOCCH₃.

Si uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen una o varias unidades estructurales (D), en otra realización especialmente preferida de la invención éstas se seleccionan a partir de las unidades estructurales de las fórmulas (Va), (Vb) y/o (Vc).

20 Los grupos SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y C₆H₄-SO₃H para-sustituido en las unidades estructurales de la fórmula (Vb) también pueden estar presentes en forma de sal, preferentemente como sal NH₄⁺, sal alcalina o alcalinotérrica y de manera especialmente preferida como sal NH₄⁺ o como Na⁺.

Entre las unidades estructurales de la fórmula (Vc) se prefieren aquellas que representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo formado por vinilbutiléter y acetato de vinilo.

25 En otra realización preferida de la invención, uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de detergentes según la invención contienen unidades estructurales (A), (B), (C) y (D) como unidades estructurales recurrentes, pero no contienen otras unidades estructurales recurrentes.

En una realización preferida de la invención, las unidades estructurales recurrentes de uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención consisten en:

5 de 15,0 a 35,0% en moles, preferentemente de 20,0 a 30,0% en moles, de una o varias unidades estructurales catiónicas (A) que son el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en cloruro de [3-(acrililamino)-propil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililamino)-propil]-trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio y preferentemente representan el producto de polimerización de cloruro de [3-(metacrililamino)-propil]-trimetilamonio,

10 de 0,5 a 10,0% en moles, preferentemente de 2,0 a 6,0% en moles, de una o varias unidades estructurales macromonómeras (B) de fórmula general (III), preferentemente una o varias unidades estructurales macromonómeras (B) de fórmula general (III), en donde R^x es H, Z es $O(CH_2)_4$, l es = 0 y p, en promedio molar, es un número del 22 al 150,

15 de 60,0 a 80,0% en moles, preferentemente de 65,0 a 75,0% en moles, de una o varias unidades estructurales (C) que son el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinilpirrolidona, ácido 2-acrililamino-2-metilpropanosulfónico y las sales del ácido 2-acrililamino-2-metilpropanosulfónico y preferentemente representan el producto de polimerización de N,N-dimetilacrilamida, y

de 0,1 a 5,0% en moles, preferentemente de 0,5 a 3,0% en moles, de una o varias unidades estructurales (D) que representan el producto de polimerización de al menos una especie de monómero seleccionada a partir del grupo que consiste en anhídrido maleico, ácido maleico y las sales de ácido maleico.

20 Las unidades estructurales (A), (B), (C) y dado el caso (D) de uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, se presentan preferentemente en forma de distribución estadística, en bloque, alternante o en gradiente en el copolímero.

25 Los pesos moleculares promedio en peso M_w del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención son preferentemente de 10.000 a 250.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 15.000 a 200.000 g/mol y de manera particularmente preferida de 20.000 a 150.000 g/mol.

30 Los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen unidades estructurales recurrentes (generalmente $-C(R^{s1})(R^{s2})-C(R^{s3})(R^{s4})-$), que representan el producto de la polimerización de los correspondientes monómeros con dobles enlaces olefínicos polimerizables (generalmente $C(R^{s1})(R^{s2})=C(R^{s3})(R^{s4})$). Los radicales R^{s1} , R^{s2} , R^{s3} y R^{s4} no se definen con más detalle en este documento, sino que sólo se proporcionan para mayor claridad como radicales unidos a los correspondientes átomos de carbono "C". Las unidades estructurales (A), (B) y (C) contenidas en los copolímeros del componente Z1) y las unidades estructurales (D) contenidas opcionalmente de forma adicional en los copolímeros del componente Z1) son, por ejemplo, unidades estructurales recurrentes de ese tipo. Las unidades estructurales que se pueden utilizar en la copolimerización, que proceden, por ejemplo, de iniciadores de radicales o de reguladores de transferencia de cadena, no representan unidades estructurales recurrentes. Por consiguiente, por unidades estructurales recurrentes no se entiende, por ejemplo, grupos terminales. Las cantidades indicadas en % en moles para las unidades estructurales (A), (B), (C) y (D) se refieren a la cantidad total de unidades estructurales recurrentes contenidas en los respectivos copolímeros del componente Z1).

40 Los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención se pueden preparar según métodos conocidos por el experto en la materia. De manera especialmente preferida, los copolímeros del componente Z1) pueden prepararse mediante polimerización por medio de disolventes por radicales. Los disolventes habituales pueden ser preferentemente disolventes polares como alcoholes o agua, así como mezclas de alcohol y agua. La polimerización se inicia mediante fuentes de radicales como persulfatos inorgánicos, compuestos azo orgánicos, peróxidos, sistemas redox inorgánicos o luz ultravioleta. Además, para controlar el peso molecular de los copolímeros se pueden utilizar reguladores de transferencia de cadena, que forman radicales menos reactivos. Tales reguladores de transferencia de cadena son, por ejemplo, fenoles, tioles, por ejemplo, 2-mercaptoetanosulfonato de sodio o hipofosfito de sodio. En un ejemplo de implementación se disuelven en el disolvente los monómeros para la obtención de los copolímeros del componente Z1) y, dado el caso, un regulador de transferencia de cadena, se elimina el oxígeno, a continuación se aumenta la temperatura y se dosifica el iniciador de radicales. A continuación, se lleva a cabo la copolimerización a la temperatura deseada durante el período de tiempo deseado. A continuación, opcionalmente, se enfría la mezcla de reacción y el copolímero formado se procesa adicionalmente en solución o se elabora, por ejemplo, la solución que contiene el copolímero se puede concentrar mediante evaporación parcial del disolvente o el disolvente se puede eliminar completamente mediante evaporación o el copolímero se puede aislar de otra manera, por ejemplo, mediante liofilización o precipitación.

55 Las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen uno o varios copolímeros del componente Z1) en una cantidad de 0,005 a 10% en peso, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 5% en peso y de manera especialmente preferida en una cantidad de 0,1% en peso a 0,5% en peso, referida cada una al peso total de la composición de agente de limpieza.

Componente Z2)

Las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen como componente Z2) uno o varios tensioactivos.

5 Preferiblemente, uno o varios tensioactivos del componente Z2) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención se seleccionan a partir del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos.

10 Las composiciones de agentes de limpieza según la invención pueden contener opcionalmente tensioactivos aniónicos, por ejemplo, alquilbencenosulfonatos, alquilsulfatos, alquilétersulfatos, alcanosulfonatos, ácidos alquilétercarboxílicos, sulfosuccinatos, isetionatos, tauratos, glicinatos y/o acilglutamatos. Las cadenas alquílicas de los tensioactivos mencionados pueden ser de origen sintético o natural y consisten en 8 a 30, preferentemente en 8 a 18 y de forma especialmente preferente en 12 a 14 átomos de carbono en disposición lineal o ramificada.

15 Los tensioactivos aniónicos utilizados según la invención son preferentemente sulfatos alifáticos tales como sulfatos de alcoholes grasos, étersulfatos de alcoholes grasos, dialquilétersulfatos, sulfatos de monoglicéridos y sulfonatos alifáticos como alcanosulfonatos, olefinsulfonatos, étersulfonatos, n-alquilétersulfonatos, éstersulfonatos y sulfonatos de lignina. También se pueden utilizar dentro del alcance de la presente invención alquilbencenosulfonatos, cianamidas de ácidos grasos, sulfosuccinatos (ésteres de ácido sulfosuccínico), sulfosuccinamatos, sulfosuccinamidas, isetionatos de ácidos grasos, acilaminoalcanosulfonatos (tauridas de ácidos grasos), sarcosinatos de ácidos grasos, ácidos étercarboxílicos y alquil(éter)fosfatos así como sales de ácidos [alfa]-sulfograsos, glutamatos de acilo, disulfatos de monoglicéridos y éteres alquílicos de disulfato de glicerina.

20 Entre estos se prefieren los sulfatos de alcoholes grasos y/o étersulfatos de alcoholes grasos, en particular los sulfatos de alcoholes grasos. Los sulfatos de alcoholes grasos son productos de reacciones de sulfatación en alcoholes correspondientes, mientras que los étersulfatos de alcoholes grasos son productos de reacciones de sulfatación en alcoholes alcoxilados. Por alcoholes alcoxilados el experto en la materia entiende generalmente los productos de reacción de óxido de alquileo, preferentemente óxido de etileno, con alcoholes, en el sentido de la presente invención preferentemente con alcoholes de cadena más larga. Por regla general, n moles de óxido de etileno y un mol de alcohol, dependiendo de las condiciones de reacción, producen una mezcla compleja de productos de adición con diferentes grados de etoxilación. Otra realización de la alcoxilación consiste en el uso de mezclas de óxidos de alquileo, preferentemente la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Los étersulfatos de alcoholes grasos preferidos son los sulfatos de alcoholes grasos de bajo contenido en etoxilo con 1 a 4 unidades de óxido de etileno (EO), en particular 1 a 2 EO, por ejemplo, 1,3 EO.

30 Se prefieren especialmente alquilbencenosulfonato, alcanosulfonato, alquilétersulfato o alquilsulfato.

Los tensioactivos aniónicos se utilizan habitualmente como sales, pero también como ácidos. Las sales son preferentemente sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio y sales de mono, di o trialcanolamonio, por ejemplo, sales de mono, di o trietanolamonio, en particular sales de litio, sodio, potasio o amonio, de manera especialmente preferida, sales de sodio o sales de potasio, de manera especialmente preferida, sales de sodio.

Otros tensioactivos pueden ser tensioactivos no iónicos, anfóteros y/o catiónicos, por ejemplo, betaínas, amidobetaínas, óxidos de amina, óxidos de amidoamina, poliglicoléteres de alcoholes grasos, alquilpoliglicósidos o también compuestos de amonio cuaternario.

40 Otros tensioactivos no iónicos pueden ser, por ejemplo, alcoxilatos tales como poliglicoléteres, poliglicoléteres de alcoholes grasos (alcoxilatos de alcoholes grasos), alquilfenol poliglicoléteres, poliglicoléter con grupos terminales bloqueados, éteres mixtos y hidroxietéres mixtos y ésteres de poliglicol de ácidos grasos. También se pueden utilizar copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y alcanolamidas de ácidos grasos y poliglicoléteres de ácidos grasos. Otra clase importante de tensioactivos no iónicos que pueden usarse según la invención son los tensioactivos de poliol y en particular los glicotensioactivos, como por ejemplo, alquilpoliglicósidos, en particular alquilpoliglicósidos.

45 Los poliglicoléteres de alcoholes grasos adecuados están alcoxilados con óxido de etileno (EO, por sus siglas en alemán) y/u óxido de propileno (PO, por sus siglas en alemán), alcoholes C₈-C₂₂ ramificados o no, saturados o insaturados con un grado de alcoxilación hasta 30, preferentemente alcoholes grasos C₁₀-C₁₈ etoxilados con un grado de etoxilación inferior a 30, de forma especialmente preferente de 1 a 20, de forma especialmente preferente de 1 a 12 y de forma extremadamente preferente de 1 a 8, por ejemplo, alcoholes grasos C₁₂-C₁₄ etoxilados con 8 EO.

55 Los alquilpoliglicósidos son tensioactivos que se pueden obtener haciendo reaccionar azúcares y alcoholes utilizando los métodos correspondientes de la química orgánica preparativa, que, según el tipo de preparación, dan como resultado una mezcla de azúcares monoalquilados, oligoméricos o poliméricos. Los alquilpoliglicósidos preferidos son los alquilpoliglucósidos, siendo el alcohol de manera especialmente preferida un alcohol graso de cadena larga o una mezcla de alcoholes grasos de cadena larga con cadenas alquílicas C₈-C₁₈ ramificadas o no ramificadas y el grado de oligomerización (DP) de los azúcares es de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6, de manera particularmente preferida de 1,1 a 3 y de manera muy particularmente preferida de 1,1 a 1,7, por ejemplo, alquil C₈-C₁₀-1,5-glucósido (DP de 1,5).

Entre los tensioactivos anfóteros (tensioactivos zwitteriónicos) utilizables según la invención se incluyen betaínas, óxidos de amina, alquilamidoalquilaminas, aminoácidos sustituidos con alquilo, aminoácidos acilados o biotensioactivos.

Las betaínas adecuadas son las alquilbetaínas, las alquilamidobetaínas, las imidazoliniobetaínas, las sulfobetaínas (sultaínas en el INCI) y las amidosulfobetaínas, así como las fosfobetaínas. Ejemplos de betaínas y sulfobetaínas adecuadas son los siguientes compuestos denominados según el INCI: betaína de almendraamidopropilo, betaína de albaricoqueamidopropilo, betaína de aguacateamidopropilo, betaína de babasúaamidopropilo, betaína de behenamidopropilo, betaína de behenilo, betaína, betaína de canolaamidopropilo, betaína de caprilo/capramidopropilo, carnitina, betaína de cetilo, betaína de cocamidoetil, betaína de cocamidopropilo, hidroxisultaína de cocamidopropilo, betaína de coco/oleamidopropilo, sultaína de coco, betaína de decilo, glicinato de dihidroxietiloleilo, glicinato de soja dihidroxietilo, glicinato de estearil dihidroxietilo, glicinato de sebo dihidroxietilo, betaína de propil dimeticona PG, hidroxisultaína de erucamidopropilo, betaína de sebo hidrogenado, betaína de isostearamidopropilo, betaína de lauramidopropilo, betaína de laurilo, hidroxisultaína de laurilo, sultaína de laurilo, betaína de lecheamidopropilo, betaína de visón amidopropilo, betaína de miristamidopropilo, betaína de miristilo, betaína de oleamidopropilo, hidroxisultaína de oleamidopropilo, betaína de oleílo, betaína de olivoamidopropilo, betaína de palmiamidopropilo, betaína de palmitamidopropilo, carnitina de palmitoilo, betaína de palmisteamidopropilo, betaína de acetoxipropil politetrafluoroetileno, betaína de ricinoleamidopropilo, betaína de sésamo amidopropilo, betaína de sojamidopropilo, betaína de estearamidopropilo, betaína de estearilo, betaína de seboamidopropilo, hidroxisultaína de seboamidopropilo, betaína de sebo, betaína de sebo dihidroxietilo, betaína de undecilenamidopropilo, betaína de germen de trigoamidopropilo.

20 A los óxidos de amina adecuados según la invención pertenecen los óxidos de alquilamina, en particular óxidos de alquildimetilamina, óxidos de alquilamidoamina y óxidos de alcoxilalquilamina.

Ejemplos de óxidos de amina adecuados son los siguientes compuestos denominados según el INCI: óxido de almendraamidopropilamina, óxido de babasúaamidopropilamina, óxido de behenamina, óxido de cocamidopropilamina, óxido de cocamina, óxido de cocomorfolina, óxido de decilamina, óxido de deciltetradecilamina, óxido de diaminopirimidina, óxido de dihidroxietil alcoxi C₈-C₁₀ propilamina, óxido de dihidroxietil alcoxi C₉-C₁₁ propilamina, óxido de dihidroxietil alcoxi C₁₂-C₁₅ propilamina, óxido de dihidroxietil cocamina, óxido de dihidroxietil lauramina, óxido de dihidroxietil estearamina, óxido de dihidroxietil seboamina, óxido de amina de palmiste hidrogenado, óxido de seboamina hidrogenado, óxido de dihidroxietil hidroxipropil alcoxi C₁₂-C₁₅ propilamina, óxido de isoestearamidopropilamina, óxido de isoestearamidopropilmorfolina, óxido de lauramidopropilamina, óxido de lauramina, óxido de metilmorfolina, óxido de lecheamidopropilamina, óxido de visón amidopropilamina, óxido de miristamidopropilamina, óxido de miristamina, óxido de miristil/cetilamina, óxido de oleamidopropilamina, óxido de oleamina, óxido de olivamidopropilamina, óxido de palmitamidopropilamina, óxido de palmitamina, óxido de lauramina PEG-3, fosfato óxido de dihidroxietil cocamina de potasio, óxido de trifosfonometilamina de potasio, óxido de sesamidopropilamina, óxido de sojamidopropilamina, óxido de estearamidopropilamina, óxido de estearamina, óxido de seboamidopropilamina, óxido de seboamina, óxido de undecilamidopropilamina y óxido de germen de trigo amidopropilamina.

Ejemplos de alquilamidoalquilaminas son los siguientes compuestos denominados según el INCI: ácido cocoanfodipropiónico, anfopropionato de cocobetainamido, cocoanfodipropionato de DEA, caproanfodiacetato disódico, caproanfodipropionato disódico, caprilanfodiacetato disódico, caprilanfodipropionato disódico, cocoanfocarboxietilhidroxipropilsulfonato disódico, cocoanfodiaacetato de sodio cocoanfodipropionato, isoestearanfodiacetato disódico, isoestearanfodipropionato disódico, carboxianfodiacetato disódico de Laureth-5, lauroanfodiacetato disódico, lauroanfodipropionato disódico, oleanfodipropionato disódico, carboxianfodiacetato disódico de PPG-2-isodeceth-7, estearanfodiacetato disódico, oleanfodiacetato disódico, anfodiacetato disódico de germen de trigo, ácido lauroanfodipropiónico, cuaternio-85, caproanfoacetato de sodio, caproanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, caproanfopropionato de sodio, caprilanfocetato de sodio, caprilanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, caprilanfopropionato de sodio, cocoanfocetato de sodio, cocoanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, cocoanfopropionato de sodio, maizanfopropionato de sodio, isoestearanfocetato de sodio, isoestearanfopropionato de sodio, lauroanfocetato de sodio, lauroanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, lauroanfo PG-acetato fosfato de sodio, lauroanfopropionato de sodio, miristoanfocetato de sodio, oleanfocetato de sodio, oleanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, oleanfopropionato de sodio, ricinoleanfocetato de sodio, estearanfocetato de sodio, estearanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, estearanfopropionato de sodio, seboanfopropionato de sodio, seboanfocetato de sodio, undecilenoanfocetato de sodio, undecilenoanfopropionato de sodio, anfocetato de germen de trigo sódico y lauroanfo PG-acetato cloruro fosfato.

Ejemplos de aminoácidos sustituidos con alquilo son los siguientes compuestos denominados según el INCI: aminopropil laurilglutamina, ácido cocaminobutírico, ácido cocaminopropiónico, lauraminopropionato de DEA, iminodiacetato de cocaminopropilo disódico, dicarboxietilcocopropilendiamina disódica, lauriminodipropionato disódico, esteariminodipropionato disódico, seboiminodipropionato disódico, ácido lauraminopropiónico, lauril aminopropilglicina, lauril dietilendiaminoglicina, ácido miristaminopropiónico, iminodipropionato de alcoxiopropilo C₁₂-C₁₅ sódico, cocaminopropionato de sodio, lauraminopropionato de sodio, lauriminodipropionato de sodio, lauroil metilaminopropionato de sodio, lauraminopropionato de TEA y miristaminopropionato de TEA.

60 De manera especialmente preferente, uno o varios tensioactivos del componente Z2) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, se seleccionan a partir del grupo que consiste en poliglicoléteres de alcoholes grasos,

alquilpoliglicósidos, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, alquilétersulfatos, alquilsulfatos y compuestos de amonio cuaternario.

5 La proporción del uno o varios tensioactivos del componente Z2) en la composición de agentes de limpieza según la invención es preferentemente de 0,1 hasta 20% en peso y de forma especialmente preferente de 0,1 hasta 6,0% en peso, referido en cada caso al peso total de la composición de agentes de limpieza según la invención.

Componente Z3)

10 La proporción de agua en las composiciones de agentes de limpieza según la invención es preferentemente de 10,00 hasta 99,8% en peso, de forma especialmente preferente de 40,00 hasta 98,00% en peso y de forma especialmente preferente de 70 hasta 97,00% en peso, respectivamente con respecto al peso total de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

Las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen además de uno o varios copolímeros del componente Z1), uno o varios tensioactivos del componente Z2) y agua del componente Z3), preferentemente una o varias sustancias adicionales seleccionadas a partir de los componentes Z4), Z5), Z6) y/o Z7):

Z4) uno o varios ácidos inorgánicos u orgánicos como componente Z4),

15 Z5) uno o varios agentes complejantes o quelantes como componente Z5),

Z6) uno o varios disolventes distintos del agua como componente Z6),

Z7) uno o varios aditivos adicionales, preferentemente seleccionados a partir del grupo formado por reguladores de la viscosidad, enzimas, agentes blanqueantes, conservantes, aromatizantes y colorantes, como componente Z7),

20 y el pH de la composición de agente de limpieza es preferentemente de 1 a 14 y de manera particularmente preferida de 3 a 11.

Componente Z4)

Los ácidos pueden ser ácidos inorgánicos, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido amidosulfónico y/o ácido fosfórico.

25 En una realización preferida de la invención, los ácidos contenidos son ácidos orgánicos, de manera especialmente preferente ácidos que no forman complejos como, por ejemplo, ácido láctico, ácido fórmico, ácido acético, ácido glicólico y/o ácido glucónico. Otros ácidos preferidos son ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido adípico y/o ácido succínico. En una realización preferida, las composiciones de agentes limpiadores según la invención contienen un ácido. En otra realización preferida de la invención, las composiciones de agentes de limpieza según la invención
30 contienen una mezcla de dos o más ácidos.

La cantidad de ácido utilizada, si es distinta del 0%, asciende preferentemente a entre el 0,1 y el 10% en peso, de forma especialmente preferente entre el 0,2 y el 5% en peso y de forma especialmente preferente entre el 1 y el 3% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de agente de limpieza según la invención.

35 En otra realización preferida de la invención, para tamponar el pH también se puede añadir una sal de ácido, en particular sal de sodio, potasio o magnesio, pero también otras sales de metales alcalinos o alcalinotérreos o incluso sales de amonio, en particular aminas volátiles como monoetanolamina, amoníaco, dietanolamina, pero también trietanolamina. En una realización especialmente preferida de la invención, se utiliza la sal o las sales del ácido o ácidos ya contenidos.

Componente Z5)

40 Los expertos en la técnica conocen agentes complejantes adecuados y se describen a modo de ejemplo en el documento DE-A-10 2009 001 559.

45 Los agentes complejantes (agentes quelantes en el INCI), también llamados agentes secuestrantes, son ingredientes capaces de formar complejos e inactivar iones metálicos para evitar sus efectos adversos sobre la estabilidad o apariencia de los agentes, como el enturbiamiento. Por un lado, es importante formar complejos con iones de calcio y magnesio, que son incompatibles con numerosos ingredientes de la dureza del agua. Por otra parte, la formación de complejos con los iones de metales pesados como el hierro o el cobre, retrasa la descomposición oxidativa de los productos acabados. Los agentes complejantes también favorecen el efecto limpiador.

50 Son adecuados, por ejemplo, los siguientes agentes complejantes designados según INCI: aminotrimetileno, ácido fosfónico, ácido beta-alanina diacético, EDTA cálcico disódico, ácido cítrico, ciclodextrina, ácido ciclohexanodiamina tetraacético, citrato diamónico, EDTA diamónico, ácido dietilentriamina pentametilfosfónico, EDTA dipotásico, difosfonato de azacicloheptano disódico, EDTA disódico, pirofosfato disódico, EDTA, ácido etidróico, ácido

5 galactárico, ácido glucónico, ácido glucurónico, HEDTA, hidroxipropilciclodextrina, metilciclodextrina, trifosfato pentapotásico, aminotrimetilen fosfonato pentasódico, etilendiamina tetrametilen fosfonato pentasódico, pentetato trifosfato pentasódico, ácido pentético, ácido fítico, citrato de potasio, EDTMP de potasio, gluconato de potasio, polifosfato de potasio, óxido de trifosfometilamina de potasio, ácido ribónico, quitosán metilen fosfonato de sodio, citrato de sodio, dietilentriamina pentametilen fosfonato de sodio, dihidroxietilglicinato de sodio, EDTMP de sodio, gluceptato de sodio, gluconato de sodio, glicerol-1 polifosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, metafosfato de sodio, metasilicato de sodio, fitato de sodio, polidimetilglicinofenolsulfonato de sodio, trimetafosfato de sodio, TEA-EDTA, TEA-polifosfato, tetrahidroxietil etilendiamina, tetrahidroxipropil etilendiamina, etidronato de tetrapotasio, pirofosfato de tetrapotasio, EDTA tetrasódico, etidronato de tetrasodio, pirofosfato de tetrasodio, EDTA tripotásico, dicarboximetil alaninato trisódico, EDTA trisódico, HEDTA trisódico, NTA trisódico y fosfato trisódico.

10 La proporción del componente Z5) en la composición de detergente según la invención, si es diferente del 0%, es preferentemente del 0,1 al 10% en peso, de forma especialmente preferente del 0,1 al 3,0% en peso y de forma especialmente preferente del 0,1 al 1,0% en peso, referido en cada caso al peso total de la composición de detergente según la invención.

15 Componente Z6)

Los expertos en la técnica conocen disolventes solubles en agua adecuados y se describen a modo de ejemplo en el documento US 2005/0239674. Preferentemente se utilizan alcoholes, glicerina, glicoles y éteres de glicol, preferentemente alcoholes inferiores como etanol, isopropanol, butanol, isobutanol o alquilenglicoles, por ejemplo, propilenglicol, así como éteres de glicol, por ejemplo, éter n-butílico de etilenglicol o éter n-butílico de propilenglicol.

20 En una realización preferida se utilizan mezclas de varios disolventes.

La proporción del componente Z6) en la composición de detergente según la invención, si es diferente del 0%, es preferentemente del 0,1 al 10% en peso, de forma especialmente preferente del 0,1 al 3% en peso y de forma especialmente preferente del 0,5 al 1,5% en peso.

Componente Z7)

25 Los aditivos adecuados son otros ingredientes comunes de agentes de limpieza, por ejemplo, agentes desinfectantes, ajustadores de pH, colorantes, fragancias, tampones, reguladores de la viscosidad, inhibidores de la corrosión, sales orgánicas e inorgánicas, abrillantadores ópticos, agentes blanqueantes, antioxidantes, opacificantes, hidrotropos, abrasivos, conservantes, oxidantes y/o insecticidas. Estos aditivos son bien conocidos por los expertos en la técnica y se describen a modo de ejemplo en el documento DE-A-10 2009 001 559.

30 Según la invención, se pueden añadir agentes blanqueantes a la composición. Los agentes blanqueantes adecuados incluyen peróxidos, perácidos y/o perboratos, siendo particularmente preferido H₂O₂.

35 Las composiciones de agentes de limpieza según la invención pueden contener también enzimas, preferentemente proteasas, lipasas, amilasas, hidrolasas y/o celulasas. Se pueden añadir a las composiciones de agentes limpiadores según la invención en cualquier forma establecida en el estado de la técnica. En el caso de las composiciones de agentes limpiadores líquidas o en forma de gel según la invención, éstas incluyen en particular soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posible, con poca agua y/o que contienen agentes estabilizantes. Alternativamente, las enzimas se pueden encapsular, por ejemplo, mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero, preferentemente natural, o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas en donde las enzimas están encerradas en un gel solidificado o en las del tipo núcleo-envuelta, en donde un núcleo que contiene una enzima está recubierto con una capa protectora impermeable al agua, aire y/o productos químicos. También se pueden aplicar en capas superpuestas ingredientes activos adicionales, como estabilizadores, agentes emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Esas cápsulas se aplican según métodos ya conocidos, por ejemplo, mediante granulación por agitación o con rodillos o en procesos de lecho fluido. Ventajosamente, esos granulados no generan mucho polvo, por ejemplo, mediante la aplicación de agentes formadores de película poliméricos, y son estables al almacenamiento gracias al recubrimiento.

45 Además, en las composiciones de agentes de limpieza que contienen enzimas según la invención, pueden estar presentes estabilizadores enzimáticos para proteger una enzima contenida en una composición de agentes de limpieza según la invención, de daños tales como inactivación, desnaturalización o deterioro, por ejemplo, debido a influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. Estabilizadores enzimáticos especialmente adecuados, dependiendo de la enzima utilizada, son: clorhidrato de benzamidina, bórax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sus sales o ésteres, en particular derivados con grupos aromáticos, como por ejemplo, ácidos fenilborónicos sustituidos o sus sales o ésteres; aldehídos peptídicos (oligopéptidos con extremo C-terminal reducido), aminoalcoholes como mono, di, trietanol y propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C₁₂, tales como ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados; alcoxilatos de amidas de ácidos grasos con grupos terminales bloqueados; alcoholes alifáticos inferiores y especialmente polioles, por ejemplo, glicerina, etilenglicol, propilenglicol o sorbitol; así como agentes reductores y antioxidantes como el sulfito de sodio y azúcares reductores. Otros estabilizadores adecuados se conocen por el estado de la técnica.

Preferentemente se utilizan combinaciones de estabilizantes, por ejemplo, la combinación de polioles, ácido bórico y/o bórax, la combinación de ácido bórico o borato, sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o compuestos de poliamino y con sales reductoras.

5 Como desinfectantes y/o conservantes adecuados según la invención son adecuados, por ejemplo, principios activos antimicrobianos procedentes de los grupos de alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos o sus sales, ésteres de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales de oxígeno y nitrógeno y formales, benzamidas, isotiazoles y sus derivados como isotiazolinas e isotiazolinonas, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos tensioactivos antimicrobianos, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, carbamato de yodo-2-propinil-butilo, yodo, yodóforos y peróxidos. Los ingredientes activos antimicrobianos preferidos se seleccionan preferentemente a partir del grupo que comprende etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerol, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, N,N'-(1,10-decanodiilid-1-piridinil-4-iliden)-bis-(1-octanamin)-diclorhidrato, N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamida, tensioactivos cuaternarios antimicrobianos, guanidinas. Los compuestos cuaternarios tensioactivos antimicrobianos preferidos contienen un grupo amonio, sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio, como describe por ejemplo, K. H. Wallhäuser en "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung: Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5ª ed. - Stuttgart; New York: Thieme, 1995).

20 En el contexto de la invención, los términos desinfección, saneamiento, efecto antimicrobiano e ingrediente activo antimicrobiano tienen el significado habitual que utiliza, por ejemplo, K. H. Wallhäuser en "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung: Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5ª ed. - Stuttgart; New York: Thieme, 1995). Mientras que la desinfección en el sentido más estricto de la práctica médica significa matar, en teoría, todos los gérmenes infecciosos, el saneamiento significa la eliminación de todos los gérmenes, en la medida de lo posible, incluidos los gérmenes saprofitos que normalmente son inofensivos para los humanos.

25 A los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos pertenecen, por ejemplo, los homopolímeros de alto peso molecular de ácido acrílico, reticulados con un polialquenoilpoliéter, en particular un aliléter de sacarosa, pentaeritritol o propileno (designación del INCI según el Diccionario Internacional de Ingredientes Cosméticos de The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA): Carbomer), que también se denominan polímeros de carboxivinilo. Esos poli(ácidos acrílicos) están disponibles entre otros en la empresa 3V Sigma con el nombre comercial Polygel®, p. ej., Polygel® DA, y en la empresa BFGoodrich con el nombre comercial Carbopol®, por ejemplo, Carbopol® 940 (peso molecular aprox. 4.000.000), Carbopol® 941 (peso molecular aprox. 1.250.000) o Carbopol® 934 (peso molecular aprox. 3.000.000). También se incluyen los siguientes copolímeros de ácido acrílico:

35 (i) Copolímeros de dos o más monómeros procedentes del grupo del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, formados preferentemente con alcanos C₁₋₄ (INCI, Acrylates Copolymer), que incluyen los copolímeros de ácido metacrílico, acrilato de butilo y metacrilato de metilo (designación CAS según Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) o de acrilato de butilo y metacrilato de metilo (CAS 25852-37-3) y que están disponibles, por ejemplo, en la empresa Rohm & Haas con el nombre comercial Aculyn® y Acusol® así como de la empresa Degussa (Goldschmidt) con el nombre comercial Tego® Polymer, por ejemplo, los polímeros aniónicos no asociativos Aculyn® 22, Aculyn® 28, Aculyn® 33 (reticulado), Acusol® 810, Acusol® 823 y Acusol® 830 (CAS 25852-37-3);

40 (ii) copolímeros de ácido acrílico de alto peso molecular reticulados, como los reticulados con un alil éter de sacarosa o copolímeros de pentaeritritol de acrilatos de alquilo C₁₀₋₃₀ con uno o varios monómeros seleccionados a partir del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, preferentemente formados con alcanos C₁₋₄ (INCI, copolímero cruzado de acrilatos/acrilato de alquilo C_{10-C30}) y que están disponibles, por ejemplo, en la empresa BFGoodrich con el nombre comercial Carbopol®, por ejemplo, Carbopol® hidrofóbico ETD 2623 y Carbopol® 1382 (INCI, polímeros cruzados de acrilatos/acrilato de alquilo C_{10-C30}) y Carbopol® AQUA 30 (anteriormente Carbopol® EX 473).

50 Otros agentes espesantes son los polisacáridos y heteropolisacáridos, en particular las gomas de polisacáridos, por ejemplo, goma arábiga, agar, alginatos, carragenanos y sus sales, guar, goma guar, tragacanto, gelan, ramsan, dextrano o goma xantana y sus derivados, por ejemplo, guar propoxilado, así como sus mezclas. Como alternativa, pero preferentemente, además de una goma de polisacárido, se pueden usar otros agentes espesantes de polisacáridos, tales como almidones o derivados de celulosa, por ejemplo, almidones de diversos orígenes y derivados de almidón, por ejemplo, hidroxietilalmidón, ésteres de fosfato de almidón o acetatos de almidón, o carboximetilcelulosa o su sal sódica, metil-, etil-, hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxipropilmetil- o hidroxietilmetilcelulosa o acetato de celulosa.

55 Un agente espesante de polisacárido particularmente preferido es el heteropolisacárido aniónico microbiano de goma xantana, que es producida por *Xanthomonas campestris* y algunas otras especies, en condiciones aeróbicas con un peso molecular de $2 - 15 \times 10^6$ y que se puede obtener, por ejemplo, en la empresa Kelco con el nombre comercial Keltrol® y Kelzan® o en la empresa Rhodia con el nombre comercial Rhodopol®.

También se pueden utilizar silicatos estratificados como agentes espesantes. Estos incluyen, por ejemplo, aquellos con el nombre comercial Laponite[®] que son silicatos estratificados de magnesio o sodio-magnesio, disponibles en Solvay Alkali, en particular Laponite[®] RD o Laponite[®] RDS, así como silicatos de magnesio de la empresa Süd-Chemie, especialmente Optigel[®] SH.

5 La cantidad de regulador de viscosidad, si es distinta del 0%, asciende preferentemente hasta el 0,5% en peso, de forma especialmente preferente del 0,001 al 0,3% en peso, de forma más especialmente preferente del 0,01 al 0,2% en peso y de forma extremadamente preferente del 0,01 al 0,15% en peso, en cada caso referida al peso total de la composición de detergente según la invención. La viscosidad de la composición de detergente según la invención asciende preferentemente a 0,4 hasta 400 m·Pas.

10 Además, las composiciones de agentes de limpieza según la invención pueden contener uno o varios inhibidores de la corrosión.

15 Como inhibidores de la corrosión (INCI, Corrosion Inhibitors) son adecuados, por ejemplo, las siguientes sustancias denominadas según el INCI: ciclohexilamina, fosfato diamónico, oxalato de dilitio, dimetilamino metilpropanol, oxalato dipotásico, fosfato dipotásico, fosfato disódico, pirofosfato disódico, tetrapropenilsuccinato disódico, hexoxietildietilamonio, fosfatos, nitrometano, silicatos de potasio, aluminato de sodio, hexametáfosfato de sodio, metasilicato de sodio, molibdato de sodio, nitrito de sodio, oxalato de sodio, silicato de sodio, estearamidopropil dimeticona, pirofosfato tetrapotásico, pirofosfato tetrasódico y triisopropanolamina.

20 Como sustancias aromáticas se pueden emplear compuestos odoríferos individuales, por ejemplo, se pueden utilizar productos sintéticos del tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Los compuestos odoríferos de tipo éster son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estirilo y salicilato de bencilo. Los éteres incluyen, por ejemplo, bencil etil éter, y los aldehídos incluyen, por ejemplo, los alcanales lineales con 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, hidroxicitronelal, lilial y burgeonal, las cetonas incluyen, por ejemplo, ionona, 25 alfa-isometil ionona y metilcedrilcetona, los alcoholes incluyen anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalol, alcohol feniletílico y terpineol, los hidrocarburos incluyen principalmente terpenos y bálsamos. Preferiblemente se utilizan mezclas de diferentes olores, que juntos producen un aroma atractivo.

30 También se pueden utilizar como aromas mezclas de sustancias odoríferas naturales, tales como las disponibles a partir de fuentes vegetales o animales, por ejemplo, aceite de pino, aceites cítricos, de jazmín, azucena, rosa o ylang-ylang. Como aceites perfumados también son adecuados los aceites esenciales con menor volatilidad, que se utilizan principalmente como componentes aromáticos, por ejemplo, aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de melisa, aceite de menta, aceite de hoja de canela, aceite de tila, aceite de baya de enebro, aceite de vetiver, aceite de olíbano, aceite de gálibano y aceite de ládano.

35 La cantidad de aromas en las composiciones de agentes de limpieza según la invención, si es diferente del 0%, es preferentemente de 0,001 a 2% en peso y de manera particularmente preferida de 0,01 a 2% en peso, con respecto al peso total de las composiciones de agente de limpieza según la invención.

40 Los colorantes y pigmentos que pueden estar contenidos en las composiciones de agentes de limpieza según la invención, tanto orgánicos como inorgánicos, se pueden seleccionar a partir de la correspondiente lista positiva de la Directiva de cosméticos o de la lista EG de colorantes cosméticos. Se emplean preferentemente pigmentos nacarados, por ejemplo, plata de pescado (cristales mixtos de guanina/hipoxantina de escamas de pescado) y nácar (conchas de mejillón molidas), pigmentos perlescentes monocristalinos como, por ejemplo, cloruro de bismutoxi (BiOCl), pigmentos de sustrato de capa, por ejemplo, mica/óxido metálico, pigmentos perlescentes de color blanco plateado a base de TiO₂, pigmentos de interferencia (TiO₂, diferentes espesores de capa), pigmentos de brillo coloreados (Fe₂O₃) y pigmentos combinados (TiO₂/Fe₂OH₃, TiO₂/Cr₂O₃, TiO₂/Azul Berlín, TiO₂/Carmín).

45 La cantidad de colorantes y pigmentos en las composiciones de agentes de limpieza según la invención, si es diferente del 0%, es preferentemente de 0,01 a 1,0% en peso, basado en el peso total de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

50 La proporción del componente Z7) en las composiciones de agentes de limpieza según la invención, si es diferente del 0%, es preferentemente del 0,01 al 10% en peso, de forma especialmente preferente del 0,1 al 1% en peso y de forma más especialmente preferente del 0,1 al 0,5% en peso, referido en cada caso al peso total de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

Las composiciones de agentes de limpieza según la invención contienen preferentemente

Z1) de 0,005 a 10,00% en peso del componente Z1),

Z2) de 0,10 a 20,00% en peso del componente Z2),

55 Z3) de 10,00 a 99,8% en peso del componente Z3),

- Z4) de 0 a 10% en peso del componente Z4),
- Z5) de 0 a 10% en peso del componente Z5),
- Z6) de 0 a 10% en peso del componente Z6) y
- Z7) de 0 a 10% en peso del componente Z7),

5 cada uno basado en el peso total de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

Las composiciones de agentes de limpieza según la invención o uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, son adecuadas ventajosamente para el tratamiento de superficies duras, preferentemente de cerámica, piedra, porcelana, vidrio, acero inoxidable, metal, plástico, linóleo o madera.

10 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es el uso de una composición de agentes de limpieza según la invención o al menos de un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, para el tratamiento de superficies duras, preferentemente de cerámica, piedra, porcelana, vidrio, acero inoxidable, metal, plástico, linóleo o madera. El uso según la invención se realiza preferentemente para el tratamiento de superficies duras, para conseguir un efecto de limpieza en la superficie dura sobre la que se aplica la composición de detergente según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras, para conferir propiedades hidrófilas a la superficie dura sobre la que se aplica la composición de agente de limpieza según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

20 Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras, para generar brillo en la superficie dura sobre la que se aplica la composición de detergente según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras, para mejorar la velocidad de secado de una superficie dura sobre la que se aplica la composición de detergente según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

25 Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras con el fin de conseguir propiedades permanentes, preferentemente propiedades "antimanchas", "antimarcas" o "antirrayas", en la superficie dura sobre la que se aplica la composición de agentes de limpieza según la invención o al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

30 Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras, para reducir la acumulación de suciedad sobre una superficie dura sobre la que se aplica la composición de detergente según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras para facilitar una limpieza renovada de la superficie dura sobre la que se aplica la composición de agente de limpieza según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

35 Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras, para conseguir un efecto reparador de la superficie dura sobre la que se aplica la composición de detergente según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras para eliminar restos de grasa o restos de jabón de cal de la superficie dura sobre la que se aplica la composición de agente de limpieza según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes limpiadores según la invención.

40 Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras con el fin de eliminar la cal o reducir la acumulación de nueva cal en la superficie dura sobre la que se aplica la composición de agente de limpieza según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras, para minimizar o impedir la formación de una biopelícula sobre la superficie dura sobre la que se aplica la composición de detergente según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

50

Además, el uso según la invención se lleva a cabo preferentemente para el tratamiento de superficies duras para facilitar el aclarado de la superficie dura sobre la que se aplica la composición de agente de limpieza según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

5 En otra realización preferida de la invención, el uso según la invención para el tratamiento de superficies duras se lleva a cabo de tal manera que la composición de detergente según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, permanecen sobre la superficie dura después de la aplicación (implementación "dejar actuar").

10 En otra realización preferida de la invención, el uso según la invención para el tratamiento de superficies duras se lleva a cabo de tal manera que la composición de detergente según la invención o el al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, se eliminan de la superficie dura después de la aplicación y preferentemente se aclaran con agua (implementación "aclarado").

En otra realización preferida de la invención, el uso según la invención se lleva a cabo para el tratamiento de superficies duras para la limpieza de superficies duras en cuartos de baño, en cocinas, suelos o aseos.

15 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el tratamiento o la limpieza de una superficie dura, caracterizado porque la superficie dura se pone en contacto con una composición de agentes de limpieza según la invención o con al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

20 Las realizaciones preferidas indicadas anteriormente para las composiciones de agentes de limpieza según la invención también se aplican de manera correspondiente para el uso según la invención de las composiciones de agentes de limpieza según la invención o del uno o varios copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, para el tratamiento de superficies duras, así como para el procedimiento según la invención para tratar o limpiar una superficie dura usando una composición de agente de limpieza según la invención o al menos un copolímero del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

25 La invención se explica a continuación con más detalle mediante ejemplos, sin limitarla a los mismos. A menos que se indique explícitamente lo contrario en los ejemplos, los porcentajes en los ejemplos deben entenderse como porcentaje en peso (% en peso).

Ejemplos

Se utilizan las siguientes abreviaturas:

AAPTAC	Cloruro de [3-(acriloilamino)-propil]-trimetilamonio (75% en peso activo en solución acuosa)
AMPS-Na-Sal	Sal sódica de ácido 2-acriloilamino-2-metilpropanosulfónico (50% en peso activa en solución acuosa)
DADMAC	Cloruro de dialildimetilamonio (65% en peso activo en solución acuosa)
DMAA	N,N-Dimetilacrilamida (100% activa)
MAPTAC	Cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio (50% en peso activo en solución acuosa)
MESNA	2-Mercaptoetanosulfonato de sodio (100% activo)
Meth 1000	Metacrilato de polietilenglicol-co-polipropilenglicol, 1000 g/mol, 4-5 unidades de propilenglicol (70% en peso activo en solución acuosa)
Meth 5000	Metacrilato de polietilenglicol-co-polipropilenglicol, 5000 g/mol, 4-5 unidades de propilenglicol (50% en peso activo en solución acuosa)
MS-Na-Sal	Ácido maleico, sal sódica (100% activo)
NIPAM	N-isopropilacrilamida (100% activo)
NVP	N-Vinilpirrolidona (100% activo)
VA-44	Diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (100% activo)
V-PEG 1100	Éter viniloxibutílico de polietilenglicol, 1100 g/mol (100% activo)
V-PEG 5000	Éter viniloxibutílico de polietilenglicol, 5000 g/mol (100% activo)

30 Preparación de los copolímeros

Instrucciones generales para la preparación de los copolímeros

En un matraz de varias bocas equipado con un agitador KPG, un condensador de reflujo y una conexión de N₂, se

5 disuelven a continuación bajo atmósfera de nitrógeno (5 litros/hora) las cantidades especificadas de productos químicos (excluyendo el iniciador), en la cantidad especificada de agua destilada para los ejemplos dados en la Tabla 1 para la preparación de copolímeros del componente Z1). Cabe señalar que algunas de las sustancias utilizadas para la preparación de los copolímeros del componente Z1) se utilizan en forma acuosa (véase la información sobre las sustancias utilizadas para la preparación de los copolímeros del componente Z1). Además del agua introducida a través de esas sustancias, se añade el agua destilada que figura en la Tabla 1. En el caso de monómeros ácidos, estos se tratan con bases, como por ejemplo, carbonato de metal alcalino, por ejemplo, carbonato de potasio, previamente neutralizado. A continuación, la solución acuosa se purga con nitrógeno durante 30 minutos y se calienta a 60°C si se usa VA-44 como iniciador, o a 80°C si se usa Na₂S₂O₈ como iniciador. En el siguiente paso, se disuelve la cantidad de iniciador (VA-44 o Na₂S₂O₈) dada en la Tabla 1 en 10 g de agua destilada y se dosifica durante un período de 90 minutos. Una vez completada la dosificación, el proceso continúa agitando durante otra hora a una temperatura interna de 60°C si se utiliza VA-44 como iniciador, o a una temperatura interna de 80°C si se utiliza Na₂S₂O₈ como iniciador. La conversión de la reacción se comprueba mediante un análisis posterior del sólido y se hacen reaccionar los monómeros que no han reaccionado, si es necesario añadiendo una pequeña cantidad de una solución acuosa al 10% en peso del iniciador utilizado previamente, hasta lograr una conversión completa. Luego se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente (20 - 23°C).

La Tabla 1 indica ejemplos de síntesis para copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

ES 2 983 683 T3

Tabla 1: Sustancias utilizadas para producir los copolímeros

Núm. de copolímero	V-PEG 1100	V-PEG 5000	Met h 1000	Met h 5000	AAPT AC	NIP AM	DM AA	DADM AC	MAPT AC	NVP	AMP S-Na-Sal	MS-Na-Sal	Hipofos fito-Na	MES NA	VA-44	Na ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O dest	M _w
	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g/mol]
1	-	4,816	-	-	32,985	80,064	-	-	-	-	-	-	0,120	-	1,560	-	149,450	39284
2	-	4,816	-	-	32,985	-	91,395	-	-	-	-	-	0,120	-	1,560	-	149,450	36396
3	-	4,816	-	-	-	-	22,899	-	61,294	-	-	-	-	-	1,560	-	136,000	42261
4	-	4,816	-	-	-	-	22,899	83,755	-	-	-	-	-	-	1,560	-	142,250	10934
5	-	4,816	-	-	-	20,060	-	-	61,294	-	-	-	-	-	1,560	-	136,000	
6	-	4,816	-	-	-	-	57,198	-	46,163	-	-	-	-	-	1,560	-	139,500	102330
7	-	4,816	-	-	-	80,064	-	-	30,760	-	-	-	0,120	-	1,560	-	144,860	35849
10	-	4,816	-	-	-	50,000	-	-	46,000	-	-	-	-	-	1,560	-	697,500	91934
11	-	4,816	-	-	-	80,064	-	-	30,760	-	-	-	-	-	1,560	-	724,300	
12	29,809	-	-	-	-	14,758	-	-	25,777	-	-	-	0,120	-	1,560	-	80,000	
13	29,809	-	-	-	-	14,758	-	-	25,777	-	-	-	-	-	1,560	-	149,500	
14	-	-	-	8,750	30,328	55,232	-	-	-	56,235	-	-	-	0,180	1,560	-	131,670	
15	-	-	34,370	-	30,328	55,232	-	-	-	140,543	-	-	-	0,540	1,560	-	160,700	
16	-	-	49,994	-	27,670	14,758	-	-	-	-	-	-	-	0,180	1,560	-	138,780	
17	-	-	-	10,000	28,034	-	-	-	-	-	9,989	-	-	0,180	1,560	-	105,000	
18	-	-	-	6,794	27,670	14,758	-	-	-	-	-	-	-	0,180	-	1,150	162,790	
19	-	4,816	-	-	-	-	91,395	-	30,760	-	-	-	0,120	-	1,560	-	149,450	
20	-	4,816	-	-	-	-	91,395	-	30,760	-	-	1,090	-	-	1,560	-	149,450	

Las cantidades indicadas en la Tabla 1 se refieren al ingrediente activo.

Tabla 1a: Cantidades relativas según la Tabla 1

Núm. de copolímero	Cantidad total de monómero utilizado [mmol]	Unidades estructurales (A) [% en moles]	Unidades estructurales (B) [% en moles]	Unidades estructurales (C) [% en moles]	Unidades estructurales (D) [% en moles]
1	117,865	28,0	4,1	67,9	-
2	129,196	25,5	3,7	70,7	-
3	89,009	68,9	5,4	25,7	-
4	111,470	75,1	4,3	20,5	-
5	86,170	71,1	5,6	23,3	-
6	108,177	42,7	4,5	52,9	-
7	115,640	26,6	4,2	69,2	-
10	100,816	45,6	4,8	49,6	-
11	115,640	26,6	4,2	69,2	-
12	70,344	36,6	42,4	21,0	-
13	70,344	36,6	42,4	21,0	-
14	150,545	20,1	5,8	74,0	-
15	260,473	11,6	13,2	75,2	-
16	92,422	29,9	54,1	16,0	-
17	48,023	58,4	20,8	20,8	-
18	49,222	56,2	13,8	30,0	-
19	126,971	24,2	3,8	72,0	-
20	128,061	24,0	3,8	71,4	0,9

Determinación de los pesos moleculares promedio en peso M_w mediante GPC:

5 Descripción del método:

Columna:	PSS NOVEMA MAX Guard, 1x30 Å y 2x1000 Å 10 µm, 300 mm x 8 mm
Detector:	RI
Temperatura del horno:	25°C
Caudal:	1 ml/minuto
Volumen de inyección:	50 µl
Eluyente:	79,7% en volumen de NaCl 0,1 M + 0,3% en volumen de TFA (ácido trifluoroacético) + 20,0% en volumen de ACN (acetonitrilo)
Método de calibración: Patrones:	Calibración convencional Poli(2-vinilpiridina) en el intervalo de 1.110 a 1.060.000 dalton

Los pesos moleculares promedio en peso para los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, se indican en la Tabla 1.

Brillo

5 Se limpian previamente unas baldosas cerámicas negras y brillantes (10 x 10 cm) y luego se aplican aproximadamente 10 gotas de la composición del agente de limpieza en el centro de las baldosas. La composición de agente de limpieza se distribuye uniformemente sobre la baldosa con ayuda de un paño de cocina de celulosa doblado. Después de que las baldosas se han secado verticalmente durante al menos 30 minutos, se evalúan visualmente (nota 1 - 10), siendo 1 la mejor nota y 10 la peor nota.

Se prepararon formulaciones ejemplares con y sin copolímero del componente Z1) de las de las composiciones de agentes de limpieza según la invención y con esas formulaciones se llevaron a cabo ensayos del brillo. Las formulaciones a modo de ejemplo y los resultados del brillo se muestran en la Tabla 2.

10 Tabla 2. Formulaciones ejemplares y resultados del brillo

Composición del agente de limpieza	A	B	C	D	E	F	G	H
Etoxilato de alcohol C11 [% en peso]	4,0	2,5	4,5	4,0	2,5	4,5	1,0	-
Éter butílico de propilenglicol [% en peso]	1,0	0,6	0,5	1,0	0,6	0,5	-	-
Alquil poliglucósido [% en peso]	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-
Alquilbencenosulfonato de sodio [% en peso]	-	-	-	-	-	-	2,0	0,5
Ácido láctico [% en peso]	-	-	-	-	-	-	1,5	-
Éter monobutílico de dipropilenglicol [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	0,25
Hidróxido de amonio [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	0,3
Cloruro de benzalconio [% en peso]	-	0,4	-	-	0,4	-	-	-
Isopropanol [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	7,0
Agua [% en peso]	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH (ajustado con NaOH o ácido cítrico)	7	7	7	10	10	10	3,4	11,3
Evaluación visual								
Sin aditivo	6,3	2,5	10,0	9,2	3,0	10,0	10,0	7,0
+ 0,2% en peso de copolímero 1	2,0	2,0	2,0	1,7	2,0	2,0	-	-
+ 0,2% en peso de copolímero 2	2,0	-	-	2,7	-	-	-	-
+ 0,2% en peso de copolímero 3	3,0	-	-	3,0	-	-	-	-
+ 0,2% en peso de copolímero 4	3,3	-	-	2,3	-	-	-	1,3
+ 0,2% en peso de copolímero 5	2,0	-	-	2,7	-	-	-	-
+ 0,2% en peso de copolímero 6	-	-	-	-	-	-	3,7	2,0

Los resultados de la Tabla 2 muestran que se pueden lograr mejores resultados de brillo usando los copolímeros del componente Z1) en las formulaciones ejemplares, en comparación con las formulaciones ejemplares correspondientes sin copolímero del componente Z1).

15 Con los copolímeros 7 y 10-20 se prepararon composiciones de agentes de limpieza de manera análoga.

Se mezclaron limpiadores comerciales con copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención y se realizaron pruebas de brillo con los limpiadores comerciales con y sin copolímero. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Uso de copolímeros en limpiadores comerciales

Limpiador	Limpiador comercial 1 limpiador multiusos en aerosol	Limpiador comercial 2 limpiador de baños en aerosol	Limpiador comercial 3 limpiador en aerosol
pH	11	2,9	2,5
Sin aditivo	10	6,3	5,3
+ 0,2% en peso de copolímero 6	2,0	1,0	1,0
+ 0,2% en peso de copolímero 4	2,0	1,0	2,7

La Tabla 3 muestra que mediante el uso de los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, en limpiadores comerciales se pueden conseguir mejores resultados de brillo que en comparación con los correspondientes limpiadores comerciales sin la adición de un copolímero del componente Z1).

Experimentos de adsorción sobre superficies duras

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando la microbalanza de cristal de cuarzo QCM-D (en inglés "Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring", Q-Sense, Västra Frölinda, Suecia). El procedimiento se basa en el cambio de frecuencia natural de un cristal de cuarzo piezoeléctrico tan pronto como se carga con una masa. La superficie del cuarzo se puede modificar mediante recubrimiento por rotación o deposición de vapor. El cuarzo oscilante se encuentra en una celda de medición. Una celda de flujo sirve como celda de medición, a la que se bombea la solución que se va a examinar desde los recipientes de almacenamiento. La velocidad de la bomba se mantiene constante durante el tiempo de medición. Las velocidades típicas de bombeo están entre 50 y 250 $\mu\text{l}/\text{minuto}$. Durante una medición, hay que asegurarse de que los tubos y la celda de medición no tienen de burbujas de aire. Cada medición comienza con el registro de la línea base, a partir de la cual todas las mediciones de frecuencia y disipación se establecen como cero. En este ejemplo, se utilizaron cristales de cuarzo oscilantes disponibles comercialmente, con un recubrimiento de dióxido de silicio de 50 nm de espesor (QSX303, Q-Sense, Västra Frölinda, Suecia) y cristales de cuarzo oscilantes con un recubrimiento de acero inoxidable (SS2343) de 50 nm de espesor (QSX304 Q-Sense, Västra Frölinda, Suecia).

Se examinaron soluciones acuosas de los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención con un contenido activo de 2.000 ppm. El agua utilizada era agua del grifo con 20° dH. El pH se ajustó a pH 10 con NaOH o ácido cítrico.

Tabla 4. Adsorción de los copolímeros a sílice:

Núm. de copolímero	Masa adsorbida [ng/cm ²]
5	264,4
3	275,9
6	355,8
4	142,5
7	348,0
19	102,7
20	330,4

Tabla 5. Adsorción de los copolímeros a acero inoxidable:

Núm. de copolímero	Masa adsorbida [ng/cm ²]
5	129,7
3	153,6
19	121,0
20	156,6

Los resultados de las Tablas 4 y 5 muestran que los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, son adecuados para el uso sobre superficies duras, ya que se adsorben sobre las superficies inorgánicas examinadas.

5 Prueba de ángulo de contacto

Los ángulos de contacto se midieron sobre diferentes superficies (cerámica, vidrio, acero inoxidable) modificando las superficies usando el siguiente método: las superficies se sumergieron tres veces en agua fresca desmineralizada (agua desionizada) durante 2 minutos y luego para la modificación se sumergieron durante 20 minutos en la respectiva solución acuosa de copolímero a temperatura ambiente, con agitación. A continuación se secaron las superficies con una suave corriente de nitrógeno. El ángulo de contacto en las superficies preparadas de ese modo se midió con agua desionizada (aparato: analizador de gotas de la empresa Krüss, Hamburgo, modelo DSA 100).

La altura del ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie es una medida de su hidrofiliación. Una superficie muy hidrófila se humedece completamente con una gota de agua. Este fenómeno también se conoce como extensión de la gota.

15 Los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención se examinaron en forma de solución acuosa con un contenido activo de 2.000 ppm. El agua utilizada era agua del grifo con 20° dH. El pH se ajustó a pH 10 con NaOH o ácido cítrico.

Tabla 6. Ángulo de contacto sobre una baldosa cerámica negra

Núm. de copolímero	Ángulo de contacto del agua
Sin tratar	18°
5	8°
3	La gota se extiende
6	4,2°
4	15°
7	5°
19	La gota se extiende
20	La gota se extiende

20

Tabla 7. Ángulo de contacto sobre vidrio

Núm. de copolímero	Ángulo de contacto del agua
Sin tratar	39°
6	La gota se extiende
4	La gota se extiende
7	La gota se extiende

Tabla 8. Ángulo de contacto sobre acero

Núm. de copolímero	Ángulo de contacto del agua
Sin tratar	15°
5	La gota se extiende
3	La gota se extiende
19	8°
20	13°

Los resultados de las Tablas 6, 7 y 8 muestran que los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, son adecuados para reducir el ángulo de contacto del agua sobre superficies inorgánicas (es decir, para hidrofilar superficies inorgánicas).

Efecto reparador

- 5 Se determinó la topografía de la superficie de una baldosa negra dañada, antes y después del tratamiento con soluciones acuosas de los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención, con un contenido activo de 2000 ppm (aparato: caracterización óptica de superficies 3D sin contacto de la empresa Sensofar, Barcelona, Modelo S neox). Con la ayuda del programa informático MountainsMap (Digital Surf SARL, Besançon, Francia), se pueden calcular varios parámetros 3D, segmentando la topografía de una superficie en
- 10 elementos de superficie. Esos parámetros proporcionan información, entre otras cosas, sobre datos de altura (el cálculo se realiza según la norma ISO 25178) y rugosidad (el cálculo se realiza según la norma ISO 4287).

Tabla 9. Rugosidad de una baldosa negra dañada antes y después del tratamiento con un copolímero

Núm. de copolímero	Rugosidad sin tratar [nm]	Rugosidad después del tratamiento [nm]
3	71*	36*
6	140	94,6
4	110	108
7	86	85
* Cambio de la rugosidad de una baldosa negra		

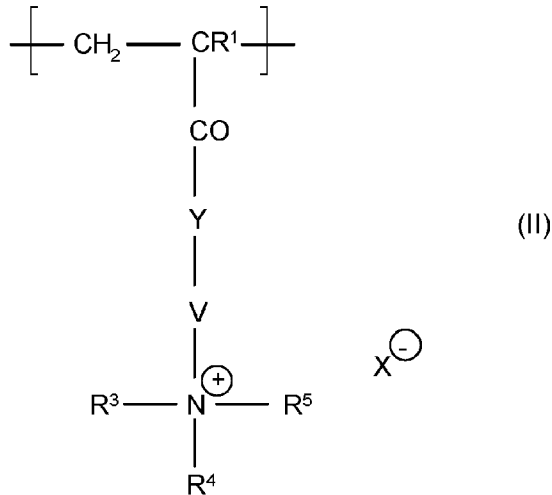
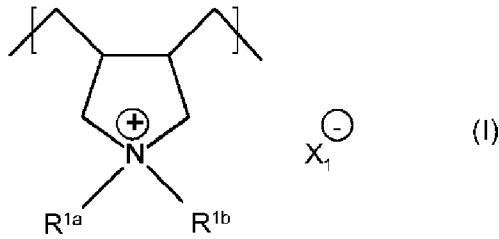
- 15 Los experimentos muestran claramente el efecto reparador de los copolímeros del componente Z1) de las composiciones de agentes de limpieza según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de agente de limpieza que contiene

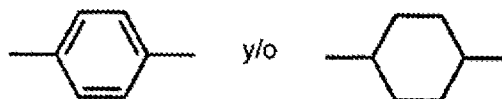
Z1) uno o varios copolímeros que contienen

- 5 a) del 0,1 al 99,8% en moles, preferentemente del 25,0 al 80,0% en moles y de manera particularmente preferida del 25,0 al 77,6% en moles de una o varias unidades estructurales catiónicas (A),
- b) del 0,1 al 99,8% en moles, preferentemente del 0,4 al 4,5% en moles y de manera particularmente preferida del 0,5 al 4,4% en moles de una o varias unidades estructurales de macromonomero (B) y
- 10 c) del 0,1 a 99,8% en moles de una o varias unidades estructurales (C) que difieren de las unidades estructurales (A) y (B),
- caracterizada porque la una o varias unidades estructurales catiónicas (A) están representadas por las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):



en donde

- 15 R¹ y R^{1a} son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno y/o un radical metilo,
- R^{1b}, R³, R⁴ y R⁵ son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferentemente 1 a 4 átomos de C, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferentemente 5 a 8 átomos de C, un radical arilo con 6 a 20
- 20 14 átomos de C y/o polietilenglicol (PEG), preferentemente cada uno son iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno y/o metilo y de manera particularmente preferida cada uno es metilo,
- Y es igual o diferente y representa oxígeno, NH y/o NR³,
- V es igual o diferente y representa -(CH₂)_x-,

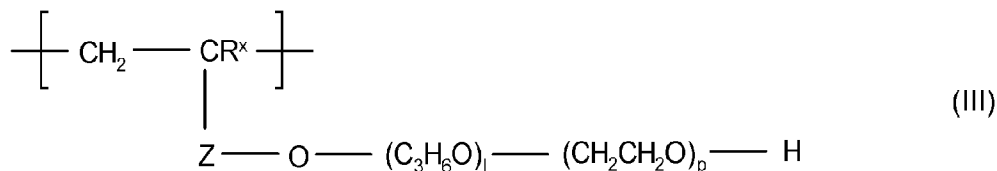


25

x es igual o diferente y representa un número entero del 1 al 6,

X y X₁ son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro un átomo de halógeno, sulfato de alquilo C₁-C₄ y/o sulfonato de alquilo C₁-C₄,

y la una o varias unidades estructurales macromonoméricas (B) están representadas por la fórmula general (III):



en donde

R^x es igual o diferente y representa H y/o metilo,

Z es igual o diferente y representa C=O y/o O(CH₂)₄ y preferentemente es O(CH₂)₄,

l en promedio molar, es un número de 0 a 7 y preferentemente de 0 a 6, y

p en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferentemente de 11 a 150 y de manera particularmente preferida de 12 a 150,

y la una o varias unidades estructurales (C) representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en acrilamidas no catiónicas, metacrilamidas no catiónicas y lactamas sustituidas con N-vinilo con 5 a 7 átomos en el anillo,

y

Z2) es uno o varios tensioactivos

y

Z3) es agua,

en donde la composición de agente de limpieza contiene el uno o varios copolímeros del componente Z1) en una cantidad de 0,005 a 10% en peso, referida al peso total de la composición de agente de limpieza.

2. Composición de agente de limpieza según la reivindicación 1, caracterizada porque la una o varias unidades estructurales catiónicas (A) del uno o varios copolímeros del componente Z1) representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en cloruro de [2-(acriloloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [2-(acriloilamino)-etil]-trimetilamonio, metosulfato de [2-(acriloloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro o metosulfato de [2-(metacriloloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(acriloilamino)-propil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), preferentemente seleccionada a partir del grupo que consiste en cloruro de [3-(acriloilamino)-propil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio y de manera especialmente preferente seleccionada a partir del grupo que consiste en cloruro de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio.

3. Composición de agente de limpieza según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la una o varias unidades estructurales macromonoméricas (B) de la fórmula (III) del uno o varios copolímeros del componente Z1) representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en polietilenglicol-viniloxi-butiléter, polietilenglicol-co-polipropilenglicol-viniloxibutiléter (en donde l en promedio molar es un número de 1 a 7, preferentemente de 2 a 6 y de manera particularmente preferida de 3 a 6), (met)acrilato de polietilenglicol y (met)acrilato de polietilenglicol-co-polipropilenglicol (en donde l, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferentemente de 2 a 6 y de manera particularmente preferida de 3 a 6).

4. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque en la una o varias unidades estructurales macromonoméricas (B) de la fórmula (III) del uno o varios copolímeros del componente Z1),

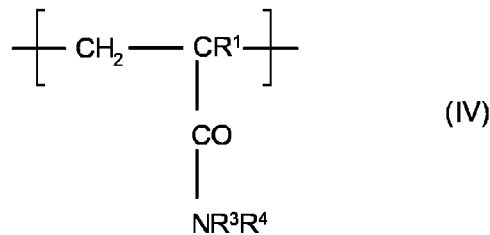
i) R^x es H, l es = 0 y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferentemente de 11 a 150 y de manera particularmente preferida de 12 a 150, cuando Z es O(CH₂)₄ o

ii) R^x es igual o diferente y representa H y/o metilo, l, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferentemente de 2 a 6 y de manera particularmente preferida de 3 a 6 y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferentemente de 11 a 150 y de manera particularmente preferida de 12 a 150, cuando Z es C=O.

5. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el uno o varios copolímeros del componente Z1) contienen de 25,0 a 80,0% en moles de la una o varias unidades estructurales (A), de 0,4 a 4,5% en moles de la una o varias unidades estructurales (B) y de 15,5 a 74,6% en moles de la una o varias unidades estructurales (C).

5 6. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el uno o varios copolímeros del componente Z1) contienen de 25,0 a 77,6% en moles de la una o varias unidades estructurales (A), de 0,5 a 4,4% en moles de la una o varias unidades estructurales (B) y de 18,0 a 74,5% en moles de la una o varias unidades estructurales (C).

10 7. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la una o varias unidades estructurales (C) del uno o varios copolímeros del componente Z1) se seleccionan a partir del grupo que consiste en el producto de polimerización de al menos una lactama sustituida con N-vinilo con 5 a 7 átomos en el anillo y las unidades estructurales de las siguientes fórmulas generales (IV) y/o (V):

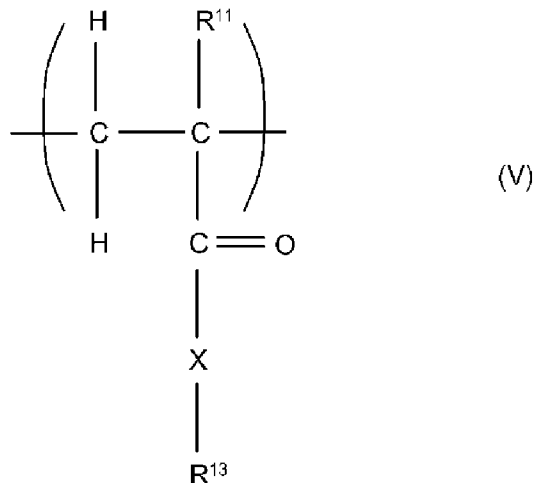


en donde

15 R^1 es igual o diferente y representa hidrógeno y/o metilo, y

R^3 y R^4 son cada uno iguales o diferentes y representan cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferentemente 1 a 4 átomos de C, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferentemente 5 a 8 átomos de C, un radical arilo con 6 a 14 átomos de C, un radical alquilarilo con 7 a 14 átomos de C, un grupo monohidroxialquilo C_1 - C_5 lineal o ramificado y/o polietilenglicol (PEG)

20



en donde

R^{11} es igual o diferente y representa H y/o metilo;

X es igual o diferente y representa $\text{NH}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ con $n = 1, 2, 3$ o 4 ; y

25 R^{13} es igual o diferente y representa OH, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, SO_3H , PO_3H_2 , $\text{O-PO}_3\text{H}_2$ y/o $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ para-sustituido.

8. Composición de agente de limpieza según la reivindicación 7, caracterizada porque la una o varias unidades estructurales (C) del uno o varios copolímeros del componente Z1) se seleccionan a partir de las unidades estructurales de fórmula general (IV).

30 9. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la una o varias unidades estructurales (C) del uno o varios copolímeros del componente Z1) representan el producto de polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada a partir del grupo que consiste en acrilamida,

o no ramificado.

12. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque las unidades estructurales (A), (B), (C) y eventualmente (D), del uno o varios copolímeros del componente Z1) están presentes en el copolímero en una distribución estadística, en bloques, alterna o en gradiente.
- 5 13. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque el peso molecular promedio en peso M_w del uno o varios copolímeros del componente Z1) es de 10.000 a 250.000 g/mol, preferentemente de 15.000 a 200.000 g/mol y más preferentemente de 20.000 a 150.000 g/mol.
- 10 14. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque contiene el uno o varios copolímeros del componente Z1) en una cantidad del 0,01% al 5% en peso y preferentemente en una cantidad del 0,1% al 0,5% en peso, respectivamente con respecto al peso total de la composición de agente de limpieza.
- 15 15. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque el uno o varios tensioactivos del componente Z2) se seleccionan a partir del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos.
- 15 16. Composición de agente de limpieza según la reivindicación 15, caracterizada porque el uno o varios tensioactivos del componente Z2) se seleccionan a partir del grupo que consiste en poliglicoléteres de alcoholes grasos, alquilpoliglicósidos, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, alquilétersulfatos, alquilsulfatos y compuestos de amonio cuaternario.
- 20 17. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque la proporción del uno o varios tensioactivos del componente Z2) en la composición de agente de limpieza según la invención es de 0,1% a 20% en peso y preferentemente de 0,1% a 6,0% en peso, referida en cada caso al peso total de la composición de agente de limpieza.
- 25 18. Composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada porque, además del uno o varios copolímeros del componente Z1), el uno o varios tensioactivos del componente Z2) y agua del componente Z3), contiene una o varias sustancias adicionales seleccionadas a partir de los componentes Z4), Z5), Z6) y/ o Z7):
- Z4) uno o varios ácidos inorgánicos u orgánicos como componente Z4),
- Z5) uno o varios agentes complejantes como componente Z5),
- Z6) uno o varios disolventes distintos del agua como componente Z6),
- 30 Z7) uno o varios aditivos adicionales, preferentemente seleccionados a partir del grupo que consiste en reguladores de la viscosidad, enzimas, agentes blanqueantes, conservantes, aromatizantes y colorantes, como componente Z7),
- y el pH de la composición de agente de limpieza es preferentemente de 1 a 14 y más preferentemente de 3 a 11.
- 35 19. Composición de agente de limpieza según la reivindicación 18, caracterizada porque contiene
- Z1) de 0,005% a 10,00% en peso del componente Z1),
- Z2) de 0,10% a 20,00% en peso del componente Z2),
- Z3) de 10,00% a 99,8% en peso del componente Z3),
- Z4) de 0% a 10% en peso del componente Z4),
- Z5) de 0% a 10% en peso del componente Z5),
- 40 Z6) de 0% a 10% en peso del componente Z6), y
- Z7) de 0% a 10% en peso del componente Z7),
- basándose en cada caso en el peso total de la composición de agente de limpieza.
- 45 20. Uso de una composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 19 o al menos un copolímero tal y como se define en una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, para el tratamiento de superficies duras, preferentemente de cerámica, piedra, porcelana, vidrio, acero inoxidable, metal, plástico, linóleo o madera.
21. Uso según la reivindicación 20, para impartir propiedades hidrófilas a la superficie dura sobre la que se ha aplicado la composición de agente de limpieza o al menos un copolímero.

22. Uso según la reivindicación 20, para obtener brillo en la superficie dura sobre la que se ha aplicado la composición de agente de limpieza o al menos un copolímero.

5 23. Uso según la reivindicación 20, para conseguir propiedades permanentes, preferentemente propiedades "antimanchas", "antimarcas" o "antirrayas", en la superficie dura sobre la que se ha aplicado la composición de agente de limpieza o el al menos un copolímero.

24. Uso según la reivindicación 20, para conseguir un efecto reparador en la superficie dura sobre la que se ha aplicado la composición de agente de limpieza o al menos un copolímero.

10 25. Procedimiento para el tratamiento o la limpieza de una superficie dura, caracterizado porque la superficie dura se pone en contacto con una composición de agente de limpieza según una o varias de las reivindicaciones 1 a 19 o con al menos un copolímero tal y como se define en una o varias de las reivindicaciones 1 a 13.