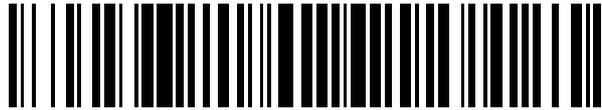


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 880 486**

51 Int. Cl.:

C08F 220/54 (2006.01)

C08F 226/02 (2006.01)

C08F 226/10 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2017 PCT/EP2017/079948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2018 WO18095918**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2017 E 17808833 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.04.2021 EP 3545011**

54 Título: **Copolímeros y su uso en composiciones de agentes de limpieza**

30 Prioridad:

28.11.2016 DE 102016223588

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

24.11.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 880 486 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

Copolímeros y su uso en composiciones de agentes de limpieza

5 La presente invención se refiere a copolímeros que contienen unidades estructurales catiónicas y unidades estructurales macromonoméricas, a composiciones de agentes de limpieza que contienen tales copolímeros y al uso de los copolímeros o las composiciones de agentes de limpieza, en particular, para abrillantar superficies duras, para hidrofilar superficies duras y para lograr un efecto reparador en superficies duras.

10 Las formulaciones de limpieza comerciales permiten la limpieza eficiente de superficies duras en la industria, el hogar o en general. Normalmente consisten en 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, en su caso, aminos cuaternarios como desinfectantes.

Los documentos WO 2013/170001 y WO 2013/170002 describen formulaciones de limpiadores que contienen polímeros de polietilimina alcoxilada y mejoran el brillo en superficies duras.

15 El documento WO 2009/156067 describe formulaciones de limpiadores que contienen copolímeros de injerto de sacáridos y pueden usarse para mejorar el mantenimiento del brillo en superficies duras y/o tener propiedades hidrofilizantes.

El documento WO 2003/031546 describe composiciones de limpiadores acuosos antimicrobianos para el tratamiento de superficies duras, con el fin de mantener o mejorar el brillo de las superficies duras.

El documento WO 98/49263 describe limpiadores de superficies acuosos y ácidos que contienen un aditivo polimérico y mejoran el brillo de la superficie.

20 El documento US 2014/0005095 describe composiciones de limpiadores para superficies duras que logran una superficie brillante y sin rayas. El documento US 2014378639 A1 describe el uso de un copolímero que contiene del 5 al 45 % en peso de al menos un monómero catiónico y del 50 al 95 % en peso de un macromonómero en una composición de agentes de limpieza. El documento US 2014213748 A1 describe el uso de un copolímero que contiene del 1 al 40 % en peso de al menos un monómero catiónico, del 0,01 al 10 % en peso de un macromonómero y del 59,99 al 98 % en peso de al menos un monómero no iónico en una composición de agentes de limpieza.

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 también en general y tienen la finalidad, en particular, de conferir propiedades hidrófilas y propiedades protectoras a estas superficies.

30 El documento EP 0467472 A2 describe el uso de un homopolímero de MDAEM en una composición de agentes de limpieza para abrillantar, hidrofilar y lograr un efecto reparador en una superficie dura de cerámica o porcelana. Aunque ya pueden lograrse buenos resultados con los sistemas conocidos, todavía hay mucho margen de mejora. Una deficiencia importante de estas formulaciones de limpieza es que, a menudo, pueden verse residuos de la formulación de limpiadores en forma de rayas, estrías o manchas en la superficie dura después del secado, lo que reduce el brillo de la superficie.

35 El objetivo de la presente invención consiste en desarrollar aditivos poliméricos que sean solubles en agua o dispersables en agua y que puedan añadirse a composiciones de agentes de limpieza, en particular, con el resultado de que, después de su uso sobre superficies duras, puedan observarse efectos de brillo ventajosos en las superficies duras.

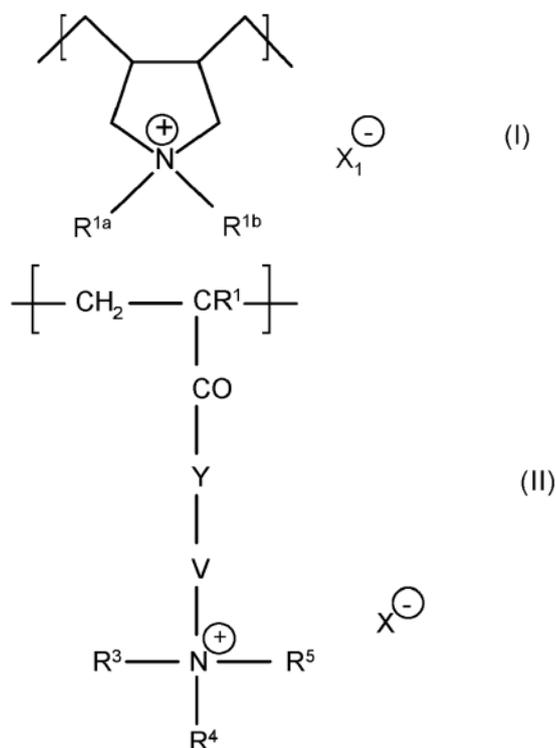
Sorprendentemente se ha descubierto que este objetivo puede lograrse mediante copolímeros que contienen

40 a) del 0,1 al 99,4 % en moles, preferiblemente del 15,0 al 84,5 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 23,0 al 79,0 % en moles de una o más unidades estructurales catiónicas (A),

b) del 0,4 al 4,5 % en moles, preferiblemente del 0,5 al 4,4% en moles y, de manera especialmente preferible, del 1,0 al 4,4 % en moles de una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) y

45 c) una o más unidades estructurales (C) que difieren de las unidades estructurales (A) y (B), preferiblemente del 0,1 al 99,4 % en moles, de manera especialmente preferible del 15,0 al 84,5 % en moles y, en particular, preferiblemente del 20,0 al 74,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (C),

en donde la una o más unidades estructurales (A) están representadas por las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):



en donde

R¹ y R^{1a}

5 son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, representan en cada caso hidrógeno y/o un resto metilo,

R^{1b}, R³, R⁴ y R⁵

10 son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferiblemente 1 a 4 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferiblemente 5 a 8 átomos de C, un resto arilo con 6 a 14 átomos de C y/o polietilenglicol (PEG), preferiblemente son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por hidrógeno y/o metilo y, de manera especialmente preferible, significan en cada caso metilo,

Y

es igual o diferente y está representado por oxígeno, NH y/o NR³,

15 V

es igual o diferente y está representado por -(CH₂)_x-,



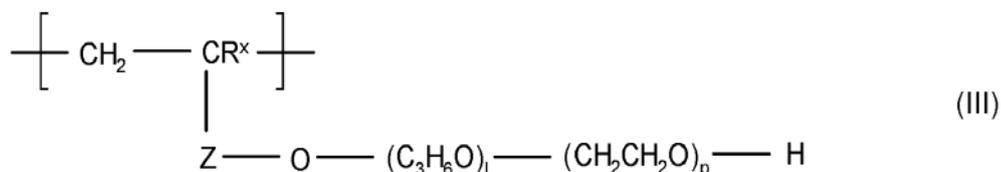
x

es igual o diferente y está representado por un número entero de 1 a 6,

20 X y X₁

son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por un átomo de halógeno, alquil(C₁-C₄)sulfato y/o alquil(C₁-C₄)sulfonato,

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



en donde

R^x

es igual o diferente y está representado por H y/o metilo,

5 Z

es igual o diferente y está representado por C=O y/o $\text{O}(\text{CH}_2)_4$ y preferiblemente es $\text{O}(\text{CH}_2)_4$

l

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

p

10 en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 12 a 150,

en donde R^x es igual o diferente y está representado por H y/o metilo, l, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferiblemente de 2 a 6 y, de manera especialmente preferible, de 3 a 6, y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 12 a 150, cuando Z significa C=O,

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

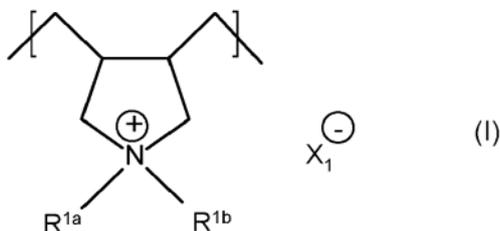
Por tanto, el objeto de la presente invención son copolímeros que contienen

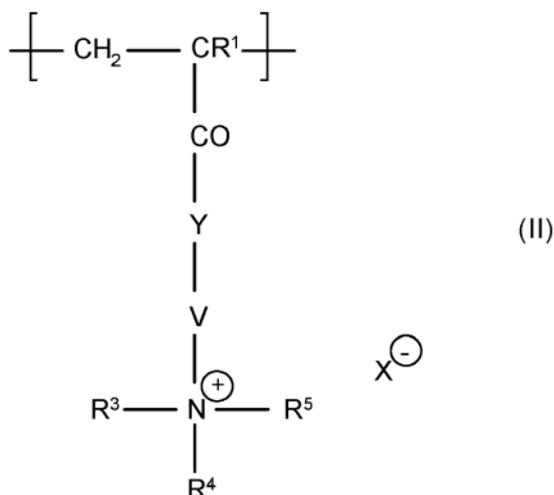
20 a) del 0,1 al 99,4 % en moles, preferiblemente del 15,0 al 84,5 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 23,0 al 79,0 % en moles, de una o más unidades estructurales catiónicas (A),

b) del 0,4 al 4,5 % en moles, preferiblemente del 0,5 al 4,4 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 1,0 al 4,4 % en moles, de una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) y

25 c) una o más unidades estructurales (C) que difieren de las unidades estructurales (A) y (B), preferiblemente del 0,1 al 99,4 % en moles, de manera especialmente preferible del 15,0 al 84,5 % en moles y, en particular, preferiblemente del 20,0 al 74,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (C),

en donde la una o más unidades estructurales (A) están representadas por las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):





en donde

R¹ y R^{1a}

5 son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, representan en cada caso hidrógeno y/o un resto metilo,

R^{1b}, R³, R⁴ y R⁵

10 son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferiblemente 1 a 4 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferiblemente 5 a 8 átomos de C, un resto arilo con 6 a 14 átomos de C y/o polietilenglicol (PEG), preferiblemente son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por hidrógeno y/o metilo y, de manera especialmente preferible, significan en cada caso metilo,

Y

es igual o diferente y está representado por oxígeno, NH y/o NR³,

V

15 es igual o diferente y está representado por -(CH₂)_x-,



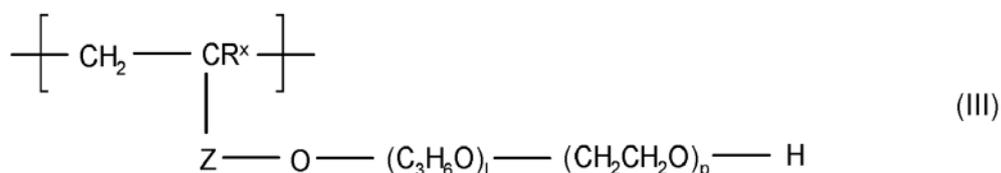
x

es igual o diferente y está representado por un número entero de 1 a 6,

X y X₁

20 son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por un átomo de halógeno, alquil(C₁-C₄)sulfato y/o alquil(C₁-C₄)sulfonato,

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



en donde

25 R^x

es igual o diferente y está representado por H y/o metilo,

Z

es igual o diferente y está representado por C=O y/o O(CH₂)₄ y preferiblemente es O(CH₂)₄,

I

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

p

en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 12 a 150,

10 en donde, cuando Z significa C=O, R^x es igual o diferente y está representado por H y/o metilo, I, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferiblemente de 2 a 6 y, de manera especialmente preferible, de 3 a 6, y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y de manera especialmente preferible de 12 a 150,

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

15 El término "superficie dura" significa en el contexto de la invención una superficie hecha de materiales indeformables, por ejemplo, de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por ejemplo, acero inoxidable, normalmente las superficies en la cocina y las instalaciones sanitarias, por ejemplo, en cocinas, baños y aseos, en el hogar, pero también en el área industrial, por ejemplo, en carnicerías, mataderos, lecherías, tanques de almacenamiento de alimentos o productos industriales, así como en el ámbito público como, por ejemplo, fachadas de edificios, piscinas o estaciones ferroviarias.

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

25 El documento WO 2008/049549 A2 describe copolímeros catiónicos modificados hidrófobamente que tienen al menos tres unidades estructurales diferentes, una de las cuales tiene un grupo fenilo terminal o un grupo fenilo especialmente sustituido. Con la ayuda de los copolímeros, en particular, en combinación con tensioactivos aniónicos, puede lograrse una mejora considerable de la retención de agua en sistemas de materiales de construcción acuosos a base de aglutinantes hidráulicos como cemento, incluso en el caso de altas concentraciones de sal.

30 En el documento WO 2008/141844 A1 se describen dispersiones que comprenden 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 con al menos un grupo amonio cuaternario, unidades repetidas derivadas de monómeros con al menos un grupo carboxi y unidades repetidas derivadas de monómeros de un éster que contiene grupos polialcoxialquilenos con un promedio en número del peso molecular en el intervalo de 3.000 g/mol a 10.000 g/mol. Las dispersiones pueden utilizarse, en particular, para la producción de hormigón y pueden procesarse durante un período de tiempo muy largo.

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

40 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-co-propilen)glicol, que pueden contribuir a la estabilización durante el proceso de producción de látex mediante la polimerización en emulsión de al menos un monómero polimerizable.

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

Una ventaja de la invención es que los copolímeros según la invención pueden añadirse a composiciones de agentes de limpieza y estas pueden conseguir un efecto de limpieza ventajoso cuando se utilizan sobre una superficie dura.

50 Otra ventaja de la invención es que los copolímeros según la invención pueden añadirse a composiciones de agentes de limpieza y de ese modo producir un efecto de brillo en la superficie dura sobre la que estas se utilizan.

Otra ventaja de la invención es que los copolímeros según la invención pueden añadirse a composiciones de agentes

de limpieza y conferir propiedades hidrófilas a la superficie dura sobre la que estas se utilizan. El ángulo de contacto entre la superficie tratada y una gota de agua o una gota de una composición acuosa de agentes de limpieza puede reducirse. La presencia de trazas o manchas dejadas sobre las superficies duras por agua o por composiciones acuosas de agentes de limpieza que han entrado en contacto con ellas está relacionada con el fenómeno de la contracción de las gotas de agua o las gotas de las composiciones acuosas de agentes de limpieza al entrar en contacto con la superficie dura, que dejan huellas en la superficie al secarse posteriormente. Además, al reducir el ángulo de contacto entre la superficie tratada y una gota de agua, puede mejorarse la velocidad de secado de una superficie.

En la superficie dura sobre la que se utilizan los copolímeros según la invención o las composiciones de agentes de limpieza que los contienen, también pueden conseguirse ventajosamente efectos reparadores.

- 10 Los copolímeros de acuerdo con la invención o las composiciones de agentes de limpieza que los contienen pueden utilizarse de tal manera que permanezcan sobre la superficie dura después de la aplicación ("dejar actuar") o se eliminen de ella y preferiblemente se aclaren con agua ("enjuague").

Los copolímeros según la invención o las composiciones de agentes de limpieza que los contienen pueden utilizarse ventajosamente, por ejemplo, sobre superficies duras en baños o cocinas, en suelos o en aseos.

- 15 Preferiblemente, la una o más unidades estructurales (A) de los copolímeros según la invención representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada 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 especialmente preferible, la una o más unidades estructurales (A) de los copolímeros según la invención representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en cloruro de [3-(acriloilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio y, en particular, preferiblemente la una o más unidades estructurales (A) de los copolímeros según la invención representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio.

- 30 Preferiblemente, la una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) de la fórmula (III) de los copolímeros según la invención representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en éter viniloxibutílico de polietilenglicol, éter viniloxibutílico de polietilenglicol-copolipropilenglicol (en donde I, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferiblemente de 2 a 6 y, de manera especialmente preferible, de 3 a 6) y (met)acrilato de polietilenglicol-co-polipropilenglicol (en donde I, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferiblemente de 2 a 6 y, de manera especialmente preferible, de 3 a 6).

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

- 35 De manera especialmente preferible, en la una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) de la fórmula (III) de los copolímeros según la invención,

i) R^X es H, $l = 0$ y p , en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 12 a 150, cuando Z significa $O(CH_2)_4$.

- 40 Los copolímeros según la invención contienen una o más unidades estructurales (C) que difieren de las unidades estructurales (A) y (B), preferiblemente del 0,1 al 99,4 % en moles, de manera especialmente preferible del 15,0 al 84,5 % en moles y, en particular, preferiblemente del 20,0 al 74,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (C).

En una forma de realización de la invención preferida entre estas, los copolímeros según la invención contienen una o más unidades estructurales (C) que difieren de las unidades estructurales (A) y (B) y en donde el uno o más copolímeros

- 45 preferiblemente, contienen del 0,1 al 99,4 % en moles de la una o más unidades estructurales catiónicas (A), del 0,4 al 4,5 % en moles de la una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) y del 0,1 al 99,4 % en moles de la una o más unidades estructurales (C),

de manera especialmente preferible, contienen del 15,0 al 84,5 % en moles de la una o más unidades estructurales catiónicas (A), de 0,5 al 4,4 % en moles de la una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) y del 15,0 al 84,5 % en moles de la una o más unidades estructurales (C), y

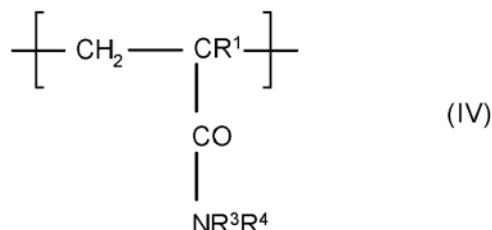
- 50 en particular, preferiblemente, contienen del 23,0 al 79,0 % en moles de la una o más unidades estructurales catiónicas (A), del 1,0 al 4,4 % en moles de la una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) y del 20,0 al 74,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (C).

De manera especialmente preferible, los copolímeros según la invención contienen la una o más unidades estructurales catiónicas (A) en proporciones del 23,0 al 79,0 % en moles, la una o más unidades estructurales

macromonoméricas (B) en proporciones del 0,4 al 4,4 % en moles, preferiblemente del 0,5 al 4,4 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 1,0 al 4,4 % en moles, y la una o más unidades estructurales (C) en proporciones del 20,0 al 74,0 % en moles.

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

De manera especialmente preferible, la una o más unidades estructurales (C) de los copolímeros según la invención se seleccionan del grupo que consiste en el producto de la polimerización de al menos una lactama *N*-sustituida con vinilo con 5 a 7 átomos en el anillo y las unidades estructurales de las siguientes fórmulas generales (IV) y/o (V):



10

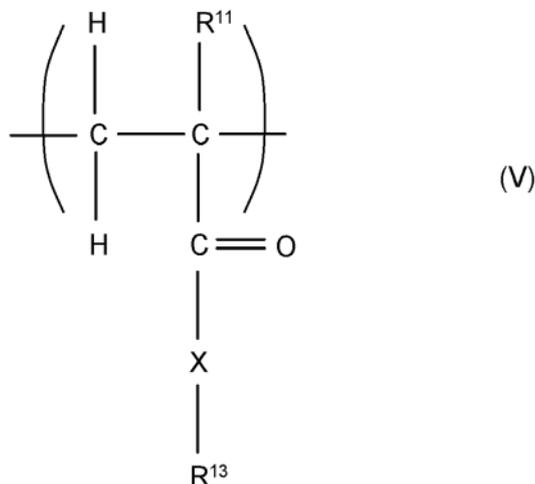
en donde

R¹

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

R³ y R⁴

15 son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferiblemente 1 a 4 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferiblemente 5 a 8 átomos de C, un resto arilo con 6 a 14 átomos de C, un resto alquilarilo con 7 a 14 átomos de C, un grupo monohidroxialquilo C₁-C₅ ramificado o no ramificado y/o polietilenglicol (PEG);



20 en donde

R¹¹

es igual o diferente y está representado por H y/o metilo;

X

es igual o diferente y está representado por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4; y

25 R¹³

es igual o diferente y está representado por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H *para*-sustituido.

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

Los grupos SO_3H , PO_3H_2 , $\text{O-PO}_3\text{H}_2$ y $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ *para*-sustituido en las unidades estructurales de la fórmula (V) también puede estar presentes en forma de sal, preferiblemente como sal de NH_4^+ , alcalina o alcalinotérrica y, de manera especialmente preferible, como sal de NH_4^+ o de Na^+ .

- 5 Entre las unidades estructurales de la fórmula (V), en donde R^{13} es $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, se prefieren aquellas unidades estructurales que representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en [3-(metacriloilamino)propil]dimetilamina (R^{11} = metilo; X = $\text{NH}(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ con $n = 3$ y R^{13} = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) y [3-(acriloilamino)propil]dimetilamina (R^{11} = H; X = $\text{NH}(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ con $n = 3$ y R^{13} = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

- 10 Entre las unidades estructurales de la fórmula (V), se prefieren aquellas que representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en [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 especialmente preferible, las que representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en ácido 2-acriloilamino-2-metilpropanosulfónico y las sales del ácido 2-acriloilamino-2-metilpropanosulfónico.

- 15 De manera especialmente preferible, la una o más unidades estructurales (C) de los copolímeros según la invención se seleccionan entre las unidades estructurales de la fórmula (IV).

- 20 De manera extraordinariamente preferible, la una o más unidades estructurales (C) de los copolímeros según la invención representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, *N*-metilacrilamida, *N,N*-dimetilacrilamida, *N*-etilacrilamida, *N*-ciclohexilacrilamida, *N*-bencilacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-isopropilacrilamida y *N-tert*-butilacrilamida y de manera muy especialmente preferible, la una o más unidades estructurales (C) de los copolímeros de acuerdo con la invención representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en *N,N* dimetilacrilamida y *N*-isopropilacrilamida.

- 25 En una forma de realización preferida de la invención, los copolímeros según la invención contienen las unidades estructurales (A), (B) y (C) como unidades estructurales repetitivas, pero ninguna unidad estructural repetitiva adicional.

- 30 En una forma de realización de la invención preferida entre estas, las unidades estructurales repetitivas de los copolímeros según la invención consisten en: del 4,0 al 90,0 % en moles, preferiblemente del 15,0 a 83,5 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 23,0 a 78,0 % en moles de una o más unidades estructurales catiónicas (A), que representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en cloruro de [3-(acriloilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio y, preferiblemente, el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio,

- 35 del 1,0 al 4,5 % en moles, preferiblemente del 1,5 al 4,5 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 2,0 al 4,4 % en moles de una o varias unidades estructurales macromonoméricas (B) de la fórmula general (III), en donde R^x es igual o diferente y está representado por H y/o metilo, Z es C=O, I, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferiblemente de 2 a 6 y, de manera especialmente preferible, de 3 a 6 y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 12 a 150, o R^x es H, Z significa $\text{O}(\text{CH}_2)_4$, I = 0 y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 22 a 150 y, preferiblemente, de una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) de la fórmula general (III) en donde R^x es H, Z significa $\text{O}(\text{CH}_2)_4$, I = 0 y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 22 a 150, y

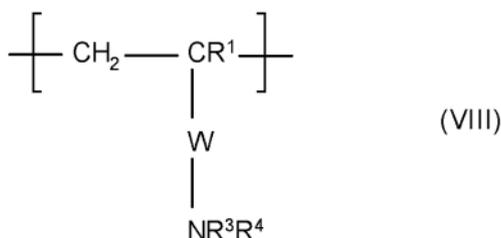
- 45 del 9,0 al 95,0 % en moles, preferiblemente del 15,0 al 80,5 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 20,0 al 73,0 % en moles de una o más unidades estructurales (C) que representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en *N*-vinilpirrolidona, *N,N*-dimetilacrilamida y *N*-isopropilacrilamida y, preferiblemente, representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en *N,N*-dimetilacrilamida y *N*-isopropilacrilamida.

- 50 En otra forma de realización preferida de la invención, los copolímeros según la invención contienen, además de las unidades estructurales (A), (B) y (C), una o más unidades estructurales (D) que difieren de las unidades estructurales (A), (B) y (C), preferiblemente del 0,1 al 99,4 % en moles, de manera especialmente preferible del 0,1 al 40,0 % en moles y, en particular, preferiblemente del 0,1 al 30,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (D).

- 55 En una forma de realización especialmente preferida de la invención, los copolímeros según la invención contienen, además de las unidades estructurales (A), (B) y (C), una o más unidades estructurales (D) que difieren de las unidades estructurales (A), (B) y (C) y en donde el uno o más copolímeros preferiblemente contienen del 0,1 al 99,4 % en moles de la una o más unidades estructurales (A), del 0,4 al 4,5 % en moles de la una o más unidades estructurales (B), del 0,1 al 99,4 % en moles de la una o más unidades estructurales (C) y del 0,1 a 99,4 % en moles de la una o más unidades estructurales (D), de manera especialmente preferible contienen del 15,0 al 84,4 % en moles de la una o más unidades estructurales (A), del 0,5 a 4,4 % en moles de la una o más unidades estructurales (B), del 15,0 al 80,0

% en moles de la una o más unidades estructurales (C) y del 0,1 al 40,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (D) y, en particular, preferiblemente contienen del 23,0 al 78,9 % en moles de la una o más unidades estructurales (A), del 1,0 al 4,4 % en moles de la una o más unidades estructurales (B), del 20,0 al 74,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (C) y del 0,1 al 30,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (D).

- 5 Si los copolímeros según la invención contienen una o más unidades estructurales (D), en una forma de realización especialmente preferida de la invención, estos contienen una o más unidades estructurales (D) seleccionadas entre las unidades estructurales de la siguiente fórmula general (VIII):



en donde

- 10 W

es igual o diferente y está representado por $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_x$,

x

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

R¹

- 15 es igual o diferente y significa hidrógeno y/o metilo, y

R³ y R⁴

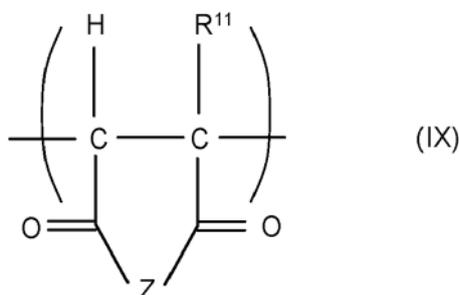
son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferiblemente 1 a 4 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferiblemente 5 a 8 átomos de C, un resto arilo con 6 a 14 átomos de C y/o polietilenglicol (PEG).

- 20 Si los copolímeros según la invención contienen una o más unidades estructurales (D), en una forma de realización particularmente preferida de la invención, estas se seleccionan entre las unidades estructurales de la fórmula (VIII).

Entre las unidades estructurales de la fórmula (VIII), se prefieren aquellas que representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en [2-(metacrililoixi)etil]dimetilamina, [2-(acrililoixi)etil]dimetilamina, [2-(metacrililoixi)etil]dietilamina y [2-(acrililoixi)etil]dietilamina.

- 25

Si los copolímeros según la invención contienen una o más unidades estructurales (D), en otra forma de realización especialmente preferida de la invención, estos contienen una o más unidades estructurales (D) seleccionadas entre las unidades estructurales de las siguientes fórmulas generales (IX) y/o (X):



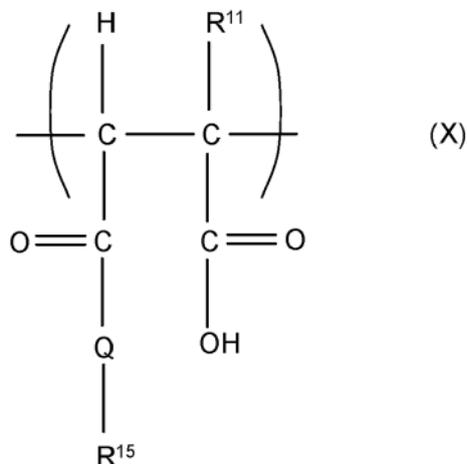
- 30 en donde

R¹¹

es igual o diferente y está representado por H y/o metilo;

Z

es igual o diferente y está representado por O y/o NH;



en donde

R¹¹

5 es igual o diferente y está representado por H y/o metilo;

Q

es igual o diferente y está representado por O y/o NH;

y

R¹⁵

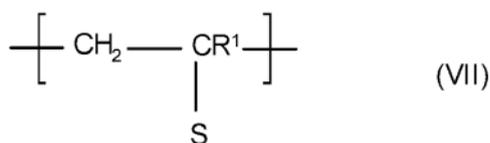
10 es igual o diferente y está representado por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C₆H₄)-SO₃H; (C₆H₄)-PO₃H₂; (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_u-R¹⁶ con m = 0, 1, 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 R¹⁶ igual o diferente y representado por un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado.

15 Si los copolímeros según la invención contienen una o más unidades estructurales (D), en otra forma de realización particularmente preferida de la invención, estas se seleccionan entre las unidades estructurales de las fórmulas (IX) y/o (X).

Las unidades estructurales de la fórmula (X) también pueden estar presentes en forma de sal, preferiblemente como sal de NH₄⁺, alcalina o alcalinotérrea y, de manera especialmente preferible, como sal de NH₄⁺ o de Na⁺.

20 Entre las unidades estructurales de las fórmulas (IX) y (X), se prefieren aquellas que representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en anhídrido maleico, ácido maleico y las sales del ácido maleico.

Si los copolímeros de acuerdo con la invención contienen una o más unidades estructurales (D), en otra forma de realización especialmente preferida de la invención, estos contienen una o más unidades estructurales (D) seleccionadas entre las unidades estructurales de la siguiente fórmula general (VII):



25 en donde

S

es igual o diferente y está representado por -COOM_k,

R¹

30 es igual o diferente, está representado por H y/o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado y está preferiblemente representado por H o metilo; y

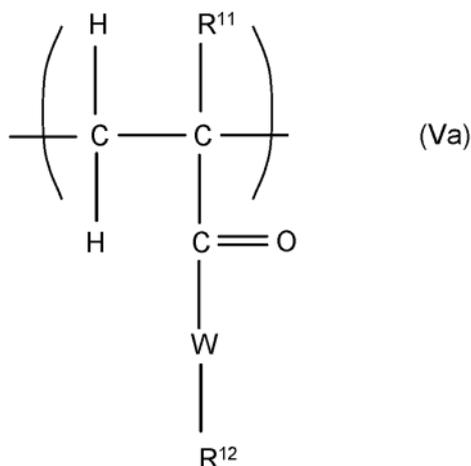
M

es un catión seleccionado del grupo que consiste en ion de hidrógeno, ion alcalino e ion alcalinotérreo, con k = valencia.

Si los copolímeros según la invención contienen una o más unidades estructurales (D), en otra forma de realización particularmente preferida de la invención, estas se seleccionan entre las unidades estructurales de la fórmula (VII).

- 5 Entre las unidades estructurales de la fórmula (VII), se prefieren aquellas que representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en ácido acrílico, acrilato de sodio, acrilato de potasio, ácido metacrílico, metacrilato de sodio y metacrilato de potasio.

- 10 Si los copolímeros según la invención contienen una o más unidades estructurales (D), en otra forma de realización especialmente preferida de la invención, estos contienen una o más unidades estructurales (D) seleccionadas entre las unidades estructurales de las siguientes fórmulas (Va), (Vb) y/o (Vc):



en donde

R¹¹

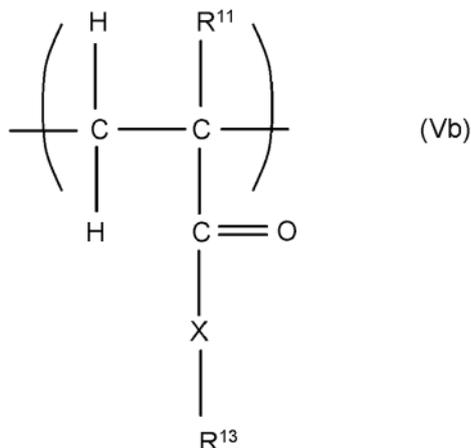
es igual o diferente y está representado por H y/o metilo;

- 15 W

es igual o diferente y está representado por O;

R¹²

es igual o diferente y está representado por un grupo monohidroalquilo C₁-C₅ ramificado o no ramificado;



- 20 en donde

R¹¹

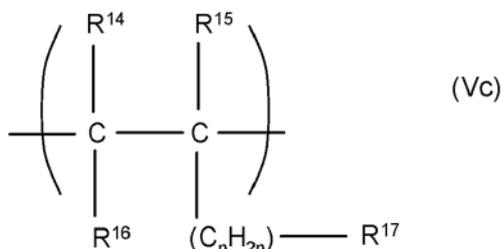
es igual o diferente y está representado por H y/o metilo;

X

es igual o diferente y está representado por $O-(C_nH_{2n})$ con $n = 1, 2, 3$ o 4 ;

R^{13}

es igual o diferente y está representado por OH, SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ y/o $C_6H_4-SO_3H$ *para*-sustituido;



5

en donde

R^{14} , R^{15} y R^{16}

son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado;

10

n

es igual o diferente y está representado por 0, 1, 2, 3 y/o 4;

R^{17}

es igual o diferente y está representado por (C_6H_5) , OH, OR^y , en donde R^y significa un grupo alquilo con 1 a 8 y preferiblemente 4 átomos de carbono, y/o $-OOCCH_3$.

15

Si los copolímeros según la invención contienen una o más unidades estructurales (D), en otra forma de realización particularmente preferida de la invención, estas se seleccionan entre las unidades estructurales de las fórmulas (Va), (Vb) y/o (Vc).

20

Los grupos SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ y $C_6H_4-SO_3H$ *para*-sustituido en las unidades estructurales de la fórmula (Vb) también pueden estar presentes en forma de sal, preferiblemente como sal de NH_4^+ , alcalina o alcalinotérrica y, de manera especialmente preferible, como sal de NH_4^+ o de Na^+ .

Entre las unidades estructurales de la fórmula (Vc), se prefieren aquellas que representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en éter butílico de vinilo y acetato de vinilo.

25

En otra forma de realización preferida de la invención, los copolímeros según la invención contienen unidades estructurales (A), (B), (C) y (D) como unidades estructurales repetitivas, pero ninguna unidad estructural repetitiva adicional.

En una forma de realización de la invención preferida entre estas, las unidades estructurales repetitivas de los copolímeros según la invención consisten en:

30

del 0,1 al 99,4 % en moles, preferiblemente del 15,0 al 84,4 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 23,0 al 78,9 % en moles de una o más unidades estructurales catiónicas (A), que preferiblemente representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en cloruro de [3-(acrililamino)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililamino)propil]trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio y, de manera especialmente preferible, representan el producto de la polimerización de cloruro de [3-(metacrililamino)propil]trimetilamonio,

35

del 0,4 al 4,5 % en moles, preferiblemente del 0,5 al 4,4% en moles y, de manera especialmente preferible, del 1,0 al 4,4 % en moles, preferiblemente de una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) de la fórmula general (III), en donde R^x es igual o diferente y está representado por H y/o metilo, Z es C=O, I, en promedio molar, es un número de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 4 y, de manera especialmente preferible, de 2 a 4, y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 22 a 150, o R^x es H, Z significa $O(CH_2)_4$,

40

I = 0 y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 22 a 150 y, de manera especialmente preferible, de una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) de la fórmula general (III), en donde R^x es H, Z significa $O(CH_2)_4$, I = 0 y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 22 a 150,

- del 0,1 al 99,4 % en moles, preferiblemente del 15,0 al 80,0% mol y, de manera especialmente preferible, del 20,0 al 74,0 % en moles de una o más unidades estructurales (C), que preferiblemente representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en *N,N*-dimetilacrilamida y *N*-isopropilacrilamida y, de manera especialmente preferible, representan el producto de la polimerización de *N,N*-dimetilacrilamida, y
- del 0,1 al 99,4 % en moles, preferiblemente del 0,1 al 40,0 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 0,1 al 30,0 % en moles de una o más unidades estructurales (D), que preferiblemente representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en anhídrido maleico, ácido maleico y las sales del ácido maleico.
- 10 Preferiblemente, las unidades estructurales (A), (B), (C) y en su caso (D) de los copolímeros según la invención están presentes en el copolímero en una distribución estadística, en bloques, alternante o en gradiente.
- Los pesos moleculares promedio en peso M_w de los copolímeros según la invención son preferiblemente de 10.000 a 250.000 g/mol, de manera especialmente preferible de 15.000 a 200.000 g/mol y, en particular, preferiblemente de 20.000 a 150.000 g/mol.
- 15 Los copolímeros según la invención contienen unidades estructurales repetitivas (en general, $-C(R^{s1})(R^{s2})-C(R^{s3})(R^{s4})-$), que representan el producto de la polimerización de los correspondientes monómeros con dobles enlaces olefinicos polimerizables (en general, $C(R^{s1})(R^{s2})=C(R^{s3})(R^{s4})$). Los restos R^{s1} , R^{s2} , R^{s3} y R^{s4} no se definen aquí más detalladamente, sino que solo se indican, para ofrecer una visión completa, como restos unidos a los correspondientes átomos de carbono "C". Las unidades estructurales (A), (B) y (C) contenidas en los copolímeros según la invención, así como la unidad estructural (D) contenida además en su caso en los copolímeros según la invención son, por ejemplo, unidades estructurales repetitivas de este tipo. Las unidades estructurales que proceden, por ejemplo, de iniciadores de radicales libres o de reguladores de transferencia de cadena utilizados en su caso en la copolimerización, no representan unidades estructurales repetitivas. Por consiguiente, no se consideran unidades estructurales repetitivas, por ejemplo, los grupos terminales. Las cantidades indicadas en % en moles para las unidades estructurales (A), (B), (C) y (D) se refieren a la cantidad total de las unidades estructurales repetitivas contenidas en los respectivos copolímeros según la invención.
- 20 Los copolímeros según la invención pueden prepararse mediante métodos que son familiares para el experto en la técnica. De manera especialmente preferible, los copolímeros según la invención pueden prepararse mediante polimerización por radicales libres en disolvente. Los disolventes habituales pueden ser preferiblemente disolventes polares como alcoholes o agua, así como mezclas de alcohol y agua. La polimerización es iniciada por fuentes de radicales libres como, por ejemplo, persulfatos inorgánicos, compuestos orgánicos azoicos, peróxidos, sistemas redox inorgánicos o luz ultravioleta. Además, pueden utilizarse reguladores de transferencia de cadena, que forman radicales menos reactivos, para controlar el peso molecular de los copolímeros. 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 realización, los monómeros para la preparación de los copolímeros según la invención y, en su caso, un regulador de transferencia de cadena, se disuelven en el disolvente, se expulsa el oxígeno, luego se aumenta la temperatura y se dosifica el iniciador de radicales libres. Seguidamente, se lleva a cabo la copolimerización a la temperatura deseada durante el tiempo deseado. A continuación, la mezcla de reacción se enfría, en su caso, y el copolímero formado se procesa adicionalmente en solución o se termina, por ejemplo, la solución que contiene el copolímero puede concentrarse por evaporación parcial del solvente, en su caso a presión reducida, o el disolvente puede eliminarse completamente por evaporación o también, el copolímero puede aislarse de alguna otra manera, por ejemplo, mediante liofilización o precipitación.
- 30 Como ya se ha mencionado, los copolímeros según la invención pueden utilizarse ventajosamente en composiciones de agentes de limpieza. En las composiciones de agentes de limpieza, los copolímeros según la invención representan el componente Z1). Estas composiciones de agentes de limpieza se describen con más detalle a continuación.
- 35 Las composiciones de agentes de limpieza contienen preferiblemente uno o más copolímeros del componente Z1) en una cantidad del 0,005 al 10 % en peso, de manera especialmente preferible en una cantidad del 0,01 al 5 % en peso y, en particular, preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de agentes de limpieza.
- 40 Componente Z2)
- Las composiciones de agentes de limpieza contienen uno o más tensioactivos como componente Z2).
- El uno o más tensioactivos del componente Z2) de las composiciones de agentes de limpieza se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos.
- 45 Las composiciones de agentes de limpieza pueden contener en su caso tensioactivos aniónicos, por ejemplo, alquilbencenosulfonatos, alquilsulfatos, alquilétersulfatos, alcanosulfonatos, ácidos alquilétercarboxílicos, sulfosuccinatos, isetonatos, tauratos, glicinatos y/o acilglutamatos. Las cadenas de alquilo de los tensioactivos mencionados pueden ser de origen sintético o natural y constan de 8 a 30, preferiblemente de 8 a 18 y, de manera
- 50
- 55

especialmente preferible, de 12 a 14 átomos de C en una disposición lineal o ramificada.

Los tensioactivos aniónicos que se utilizan según la invención son preferiblemente sulfatos alifáticos tales como sulfatos de alcoholes grasos, étersulfatos de alcoholes grasos, dialquilétersulfatos y sulfatos de monoglicéridos, y sulfonatos alifáticos tales como alcanosulfonatos, olefinosulfonatos, étersulfonatos, n-alquilétersulfonatos, éstersulfonatos y lignosulfonatos. También pueden utilizarse en el contexto de la presente invención alquilbencenosulfonatos, cianamidas de ácidos grasos, sulfosuccinatos (ésteres del ácido sulfosuccínico), sulfosuccinamatos, sulfosuccinamidas, isetionatos de ácidos grasos, acilaminoalcanosulfonatos (taururos de ácidos grasos), sarcosinatos de ácidos grasos, ácidos étercarboxílicos y alquil(éter)fosfatos, así como sales de ácidos [α]-sulfograsos, acilglutamatos, disulfatos de monoglicéridos y éteres alquílicos del disulfato de glicerina.

De éstos, se prefieren los sulfatos de alcoholes grasos y/o los étersulfatos de alcoholes grasos, en particular, los sulfatos de alcoholes grasos. Los sulfatos de alcoholes grasos son los productos de reacciones de sulfatación de los correspondientes alcoholes, mientras que los étersulfatos de alcoholes grasos son los productos de reacciones de sulfatación de alcoholes alcoxilados. En ello, el experto en la materia entiende en general por alcoholes alcoxilados los productos de la reacción de óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, con alcoholes, en el sentido de la presente invención, preferiblemente con alcoholes de cadena más larga. Por lo general, a partir de n moles de óxido de etileno y un mol de alcohol, según las condiciones de reacción, se genera una mezcla compleja de productos de adición con diferentes grados de etoxilación. Otra forma de realización de la alcoxilación consiste en utilizar mezclas de óxidos de alquileo, preferiblemente la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Los étersulfatos de alcoholes grasos preferidos son los sulfatos de alcoholes grasos etoxilados inferiores con 1 a 4 unidades de óxido de etileno (EO), en particular, 1 a 2 EO, por ejemplo 1,3 EO.

Se prefieren especialmente alquilbencenosulfonato, alcanosulfonato, alquilétersulfato o alquilsulfato.

Los tensioactivos aniónicos se utilizan habitualmente como sales, pero también como ácidos. Las sales son preferiblemente sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio, así como 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 preferible, sales de sodio o potasio, en particular, preferiblemente sales de sodio.

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

Otros tensioactivos no iónicos pueden ser, por ejemplo, alcoxilatos como éteres poliglicólicos, éteres poliglicólicos de alcoholes grasos (alcoxilatos de alcoholes grasos), éteres poliglicólicos de alquilfenol, éteres poliglicólicos bloqueados con grupos terminales, éteres mixtos e hidroxietéres mixtos y éteres poliglicólicos de ácidos grasos. Igualmente pueden utilizarse copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno y alcanolamidas de ácidos grasos y éteres poliglicólicos de ácidos grasos. Otra clase importante de tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse según la invención son los tensioactivos de polioles y aquí especialmente los glicotensioactivos, como alquilpoliglicósidos, en particular, alquilpoliglucósidos.

Los éteres poliglicólicos de alcoholes grasos adecuados son alcoholes C₈-C₂₂ saturados o insaturados, lineales o ramificados, alcoxilados con óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO), con un grado de alcoxilación de hasta 30, preferiblemente alcoholes grasos C₁₀-C₁₈ etoxilados, con un grado de etoxilación inferior a 30, de manera especialmente preferible de 1 a 20, en particular, preferiblemente de 1 a 12 y, de manera extraordinariamente preferible, de 1 a 8, por ejemplo, etoxilatos de alcoholes grasos C₁₂-C₁₄, con 8 EO.

Los alquilpoliglicósidos son tensioactivos que pueden obtenerse mediante la reacción de azúcares y alcoholes de acuerdo con los métodos relevantes de la química orgánica preparativa, en donde, dependiendo del tipo de preparación, se obtiene una mezcla de azúcares monoalquilados oligoméricos o poliméricos. Los alquilpoliglicósidos preferidos son los alquilpoliglucósidos, en donde, de manera especialmente preferible, el alcohol es un alcohol graso de cadena larga o una mezcla de alcoholes grasos de cadena larga con cadenas de alquilo C₈ a C₁₈ ramificadas o no ramificadas y el grado de oligomerización (DP) de los azúcares es de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6, de manera especialmente preferible de 1,1 a 3 y, en particular, preferiblemente de 1,1 a 1,7, por ejemplo, alquil(C₈-C₁₀)-1,5-glucósido (DP de 1,5).

Los tensioactivos anfóteros (tensioactivos bipolares) que pueden utilizarse según la invención 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 (denominación INCI: Sultaines) y las amidosulfobetaínas, así como las fosfobetaínas. Algunos ejemplos de betaínas y sulfobetaínas adecuadas son los siguientes compuestos según la denominación INCI: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hidroxisultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate,

Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypromyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine y Wheat Germamidopropyl Betaine.

Los óxidos de amina adecuados según la invención incluyen óxidos de alquilamina, en particular óxidos de alquildimetilamina, óxidos de alquilamidoamina y óxidos de alcoxilalquilamina.

Algunos ejemplos de óxidos de amina adecuados son los siguientes compuestos según la denominación INCI: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C₈-C₁₀ Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C₉-C₁₁ Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C₁₂-C₁₅ Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C₁₂-C₁₅ Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonemethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide y Wheat Germamidopropylamine Oxide.

Algunos ejemplos de alquilamidoalquilaminas son los siguientes compuestos según la denominación INCI: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate y Trisodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate Chloride.

Algunos ejemplos de aminoácidos sustituidos con alquilo son los siguientes compuestos según la denominación INCI: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C₁₂-C₁₅ Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate y TEA-Myristaminopropionate.

De manera especialmente preferible, el uno o más tensioactivos del componente Z2) de las composiciones de agentes de limpieza se seleccionan del grupo que consiste en éteres poliglicólicos de alcoholes grasos, alquilpoliglicósidos, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, alquilétersulfatos, alquilsulfatos y compuestos de amonio cuaternario.

La proporción del uno o más tensioactivos del componente Z2) en la composición de agentes de limpieza es preferiblemente del 0,1 al 20 % en peso y, de manera especialmente preferible del 0,1 al 6,0 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de agentes de limpieza.

Componente Z3)

Las composiciones de agentes de limpieza contienen agua como componente Z3).

5 La proporción de agua en las composiciones de agentes de limpieza es preferiblemente del 10,00 al 99,89 % en peso, de manera especialmente preferible del 40,00 al 98,00 % en peso y, en particular, preferiblemente del 70 al 97,00 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de las composiciones de agentes de limpieza.

Además del uno o más copolímeros del componente Z1), el uno o más tensioactivos del componente Z2) y el agua del componente Z3), las composiciones de agentes de limpieza contienen preferiblemente una o más sustancias adicionales seleccionadas de los componentes Z4), Z5), Z6) y/o Z7):

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

10 Z5) uno o más quelantes como componente Z5),

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

Z7) uno o más aditivos adicionales, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en reguladores de la viscosidad, enzimas, blanqueadores, conservantes, fragancias y colorantes, como componente Z7),

15 y el pH de la composición de agentes de limpieza es preferiblemente de 1 a 14 y, de manera especialmente preferible, 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.

20 En una forma de realización preferida de la invención, los ácidos contenidos son ácidos orgánicos, de manera especialmente preferible ácidos no quelantes como 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 forma de realización preferida, las composiciones de agentes de limpieza contienen un ácido. En otra una forma de realización preferida de la invención, las composiciones de agentes de limpieza contienen una mezcla de dos o más ácidos.

25 La cantidad de ácido utilizado, si es distinta del 0 %, es preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferible del 0,2 al 5 % en peso y, en particular, preferiblemente del 1 al 3 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de agentes de limpieza.

30 En otra forma de realización preferida de la invención, también se puede añadir la sal de un ácido para amortiguar el pH, en particular, la sal de sodio, potasio o magnesio, pero también otras sales alcalinas o alcalinotérreas o asimismo de amonio, en particular, aminos volátiles como monoetanolamina, amoníaco, dietanolamina, y también trietanolamina. En una forma de realización especialmente preferida de la invención, se utilizan la sal o sales del ácido o ácidos ya presentes.

Componente Z5)

35 Los quelantes adecuados son conocidos por el experto en la técnica y se describen a modo de ejemplo en el documento DE-A-10 2009 001 559.

40 Los quelantes (denominación INCI: Chelating Agents), también denominados secuestrantes, son ingredientes capaces de quelar e inactivar los iones metálicos para prevenir sus efectos adversos sobre la estabilidad o apariencia del producto, por ejemplo, la turbidez. Por un lado, a este respecto es importante quelar los iones de calcio y magnesio de la dureza del agua, que son incompatibles con numerosos ingredientes. Por otro lado, la quelación de los iones de metales pesados como hierro o cobre retrasa la descomposición oxidativa del producto terminado. Además, los quelantes favorecen el efecto de limpieza.

45 Por ejemplo, son adecuados los siguientes quelantes según la denominación INCI: Aminotrimethylene Phosphonic Acid, Beta-Alanine Diacetic Acid, Calcium Disodium EDTA, Citric Acid, Cyclodextrin, Cyclohexanediamine Tetraacetic Acid, Diammonium Citrate, Diammonium EDTA, Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonic Acid, Dipotassium EDTA, Disodium Azacycloheptane Diphosphonate, Disodium EDTA, Disodium Pyrophosphate, EDTA, Etidronic Acid, Galactaric Acid, Gluconic Acid, Glucuronic Acid, HEDTA, Hydroxypropyl Cyclodextrin, Methyl Cyclodextrin, Pentapotassium Triphosphate, Pentasodium Aminotrimethylene Phosphonate, Pentasodium Ethylenediamine Tetramethylene Phosphonate, Pentasodium Pentetate, Pentasodium Triphosphate, Pentetic Acid, Phytic Acid, Potassium Citrate, Potassium EDTMP, Potassium Gluconate, Potassium Polyphosphate, Potassium

50 Trisphosphonomethylamine Oxide, Ribonic Acid, Sodium Chitosan Methylene Phosphonate, Sodium Citrate, Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate, Sodium Dihydroxyethylglycinate, Sodium EDTMP, Sodium Gluceptate, Sodium Gluconate, Sodium Glycereth-1 Polyphosphate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium

5 Metaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Phytate, Sodium Polydimethylglycinophenolsulfonate, Sodium Trimetaphosphate, TEA-EDTA, TEA-Polyphosphate, Tetrahydroxyethyl Ethylenediamine, Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine, Tetrapotassium Etidronate, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium EDTA, Tetrasodium Etidronate, Tetrasodium Pyrophosphate, Tripotassium EDTA, Trisodium Dicarboxymethyl Alaninate, Trisodium EDTA, Trisodium HEDTA, Trisodium NTA y Trisodium Phosphate.

La proporción del componente Z5) en la composición de agentes de limpieza, si es distinta del 0 %, es preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferible del 0,1 al 3,0 % en peso y, en particular, preferiblemente del 0,1 al 1,0 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de agentes de limpieza.

10 Componente Z6)

El experto en la técnica conoce los disolventes solubles en agua adecuados, que se describen a modo de ejemplo en el documento US 2005/0239674. Se prefiere el uso de alcoholes, glicerina, glicoles y éteres glicólicos, preferiblemente alcoholes inferiores como etanol, isopropanol, butanol, isobutanol o alquilenglicoles, por ejemplo, propilenglicol, así como éteres glicólicos, por ejemplo, éter n-butílico de etilenglicol o éter n-butílico de propilenglicol.

15 En una forma de realización preferida se utilizan mezclas de varios disolventes.

La proporción del componente Z6) en la composición de agentes de limpieza, si es distinta del 0 %, es preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferible del 0,1 al 3 % en peso y, en particular, preferiblemente del 0,5 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición de agentes de limpieza.

Componente Z7)

20 Son aditivos adecuados otros ingredientes habituales de los agentes de limpieza, por ejemplo, desinfectantes, ajustadores del pH, colorantes, fragancias, tampones, reguladores de la viscosidad, inhibidores de la corrosión, sales orgánicas e inorgánicas, blanqueadores ópticos, decolorantes, antioxidantes, opacificantes, hidrótrópos, abrasivos, conservantes, oxidantes y/o insecticidas. Estos aditivos son bien conocidos por el experto en la técnica y se describen a modo de ejemplo en el documento DE-A-102009001559.

25 Según la invención, pueden añadirse decolorantes a la composición de agentes de limpieza. Los agentes decolorantes adecuados comprenden peróxidos, perácidos y/o perboratos, en donde se prefiere especialmente H₂O₂.

30 Las composiciones de agentes de limpieza también pueden contener enzimas, preferiblemente proteasas, lipasas, amilasas, hidrolasas y/o celulasas. Pueden añadirse a las composiciones de agentes de limpieza en cualquier forma establecida según el estado de la técnica. En el caso de las composiciones de agentes de limpieza líquidas o en forma de gel, estas incluyen, en particular, soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posible, con poca agua y/o con estabilizadores. Alternativamente, las enzimas pueden encapsularse, por ejemplo, mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero, preferiblemente natural, o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas en las que las enzimas están encerradas como en un gel solidificado o aquellas del tipo núcleo y envoltura, en las que un núcleo que contiene la enzima se recubre con una capa protectora impermeable al agua, el aire y/o los productos químicos. También se pueden aplicar en capas superpuestas ingredientes activos adicionales, por ejemplo, estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, decolorantes o colorantes. Tales cápsulas se producen por métodos en sí conocidos, por ejemplo, mediante granulación por agitación o laminación o en procesos de lecho fluido. Ventajosamente, tales granulados generan poco polvo, por ejemplo, debido a la aplicación de filmógenos poliméricos y, debido al recubrimiento, son estables en almacenamiento.

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

Preferiblemente se utilizan combinaciones de estabilizadores, 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 poliamínicos y con sales reductoras.

55 Según la invención, los desinfectantes y/o conservantes adecuados son, por ejemplo, principios activos antimicrobianos de los grupos de los alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos o sus sales, ésteres de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, N,O-acetales

y formales, benzamidas, isotiazoles y sus derivados como isotiazolinas y 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-propinilbutilo, yodo, yodóforos y peróxidos. Los principios activos antimicrobianos preferidos se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilenbis(6-bromo-4-clorofenol), éter 2,4,4'-triclora-2'-hidroxidifenílico, *N*-(4-clorofenil)-*N*-(3,4-diclorofenil)urea, diclorhidrato de *N,N'*-(1,10-decanedildi-1-piridinil-4-iliden)bis(1-octanamina), *N,N'*-bis(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecanodiimidamida, compuestos cuaternarios tensioactivos antimicrobianos y guanidinas. Los compuestos cuaternarios tensioactivos de efecto antimicrobiano 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" (5.^a edición - Stuttgart; Nueva York: Thieme, 1995).

Los términos desinfección, saneamiento, efecto antimicrobiano y principio activo antimicrobiano tienen en el contexto de la invención el significado habitual en la técnica reflejado, por ejemplo, por K. H. Wallhäuser en "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung: Keimidentifizierung-Betriebshygiene" (5.^a edición - Stuttgart; Nueva York: Thieme, 1995). Mientras que la desinfección en el sentido más estricto de la práctica médica significa la destrucción de, teóricamente todos, los gérmenes infecciosos, por saneamiento se entiende la máxima eliminación posible de todos los gérmenes, incluidos los gérmenes saprofitos que normalmente son inofensivos para los humanos.

Los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos incluyen, por ejemplo, los homopolímeros de ácido acrílico de alto peso molecular, reticulados con un poliéter polialquénico, en particular, un éter alílico de sacarosa, pentaeritritol o propileno (denominación INCI según el International Dictionary of Cosmetic Ingredients de la Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA): Carbomer), que también son conocidos como polímeros de carboxivinilo. Tales ácidos poliacrílicos pueden obtenerse, por ejemplo, de la empresa 3V Sigma con el nombre comercial de Polygel®, por ejemplo, Polygel® DA, y de la empresa BFGoodrich con el nombre comercial de 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:

(i) copolímeros de dos o más monómeros del grupo del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus monoésteres formados preferiblemente con alcoholes C₁₋₄ (denominación INCI: Acrylates Copolymer), que incluyen, por ejemplo, copolímeros de ácido metacrílico, acrilato de butilo y metacrilato de metilo (denominación CAS según el Chemical Abstract Service: 25035-69-2) o de acrilato de butilo y metacrilato de metilo (CAS 25852-37-3) y pueden obtenerse, por ejemplo, de la empresa Rohm & Haas con los nombres comerciales de Aculyl® y Acusol®, así como de la empresa Degussa (Goldschmidt) con el nombre comercial de polímero Tego®, por ejemplo, los polímeros aniónicos no asociativos Aculyl® 22, Aculyl® 28, Aculyl® 33 (reticulado), Acusol® 810, Acusol® 823 y Acusol® 830 (CAS 25852-37-3);

(ii) copolímeros reticulados de ácido acrílico de alto peso molecular, que incluyen, por ejemplo, copolímeros de acrilatos de alquilo C₁₀₋₃₀, reticulados con un éter alílico de sacarosa o de pentaeritritol, con uno o más monómeros del grupo constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico y sus monoésteres, formados preferiblemente con alcoholes C₁₋₄, (denominación INCI: Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer), y que pueden obtenerse, por ejemplo, de la empresa BFGoodrich con el nombre comercial de Carbopol®, por ejemplo, el hidrofobizado Carbopol® ETD 2623 y Carbopol® 1382 (denominación INCI: Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer), así como Carbopol® AQUA 30 (anteriormente Carbopol® EX 473).

Otros espesantes son los polisacáridos y heteropolisacáridos, en particular, las gomas de polisacáridos, por ejemplo, goma arábica, agar, alginatos, carragenanos y sus sales, guar, guarano, tragacanto, gelano, ramsano, dextrano o xantano y sus derivados, por ejemplo, guar propoxilado, así como sus mezclas. Como alternativa, pero preferiblemente además de una goma de polisacáridos, pueden usarse otros espesantes de polisacáridos, 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.

Un espesante de polisacárido especialmente preferido es el heteropolisacárido aniónico microbiano goma de xantano, producido por *Xanthomonas campestris* y algunas otras especies en condiciones aeróbicas, con un peso molecular de 2-15 × 10⁶, que puede obtenerse, por ejemplo, de la empresa Kelco con los nombres comerciales de Keltrol® y Kelzan® o también de la empresa Rhodia con el nombre comercial de Rhodopol®.

También pueden utilizarse como espesantes filosilicatos. Estos incluyen, por ejemplo, los filosilicatos de magnesio o de magnesio y sodio de la empresa Solvay Alkali disponibles con el nombre comercial de Laponite®, en particular, Laponite® RD o también Laponite® RDS, así como los silicatos de magnesio de la empresa Süd-Chemie, especialmente Optigel® SH.

La cantidad del regulador de la viscosidad, si es distinta del 0%, es preferiblemente de hasta el 0,5 % en peso, de manera especialmente preferible del 0,001 al 0,3 % en peso, en particular, preferiblemente del 0,01 al 0,2 % en peso y, de manera extraordinariamente preferible, del 0,01 al 0,15 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de agentes de limpieza. La viscosidad de la composición de agentes de limpieza es preferiblemente

de 0,4 a 400 m-Pas.

Además, las composiciones de agentes de limpieza pueden contener uno o más inhibidores de la corrosión.

Los inhibidores de corrosión adecuados (denominación INCI: Corrosion Inhibitors) son, por ejemplo, las siguientes sustancias según la denominación INCI: Cyclohexylamine, Diammonium Phosphate, Dilithium Oxalate, Dimethylamino Methylpropanol, Dipotassium Oxalate, Dipotassium Phosphate, Disodium Phosphate, Disodium Pyrophosphate, Disodium Tetrapropenyl Succinate, Hexoxyethyl Diethylammonium, Phosphate, Nitromethane, Potassium Silicate, Sodium Aluminate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Molybdate, Sodium Nitrite, Sodium Oxalate, Sodium Silicate, Stearamidopropyl Dimethicone, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium Pyrophosphate y Triisopropanolamine.

Como fragancias, pueden utilizarse compuestos odoríferos individuales, por ejemplo, productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos odoríferos del tipo de los ésteres son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, ciclohexilacetato de *p-tert*-butilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, ciclohexilpropionato de alilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Los éteres incluyen, por ejemplo, éter benciletílico; los aldehídos incluyen, por ejemplo, los alcanales lineales con 8 a 18 átomos de C citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal; las cetonas incluyen, por ejemplo, las iononas α -isometilionona y metilcedrilcetona; los alcoholes incluyen anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalol, alcohol feniletílico y terpineol; los hidrocarburos incluyen principalmente los terpenos y bálsamos. Preferiblemente, se utilizan mezclas de diferentes sustancias odoríferas, que producen conjuntamente un olor atractivo.

También pueden usarse como fragancias mezclas de sustancias odoríferas naturales, como las que pueden obtenerse de fuentes vegetales o animales, por ejemplo, aceite de pino, de cítricos, de jazmín, de lirio, de rosa o de ylang ylang. Los aceites esenciales de menor volatilidad, que se utilizan principalmente como componentes aromáticos, también son adecuados como aceites perfumados, por ejemplo, aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de melisa, aceite de menta, aceite de hoja de canela, aceite de flor de tilo, aceite de baya de enebro, aceite de vetiver, aceite de olíbano, aceite de gálibano y aceite de ládano.

La cantidad de las fragancias en las composiciones de agentes de limpieza, si es distinta de 0%, es preferiblemente del 0,001 al 2 % en peso y de manera especialmente preferible del 0,01 al 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de las composiciones de agentes de limpieza.

Los colorantes y pigmentos contenidos en su caso en las composiciones de agentes de limpieza, colorantes tanto orgánicos como inorgánicos, pueden seleccionarse de la correspondiente lista positiva de la legislación sobre productos cosméticos o de la lista de colorantes cosméticos de la CE. También se utilizan ventajosamente pigmentos nacarados, por ejemplo, plata de pescado (cristales mixtos de guanina/hipoxantina de escamas de pescado) y nácar (conchas de moluscos molidas), pigmentos nacarados monocristalinos como, por ejemplo, oxiclورو de bismuto (BiOCl), pigmentos de sustratos recubiertos, por ejemplo, mica/óxido metálico, pigmentos nacarados de color blanco plateado de TiO₂, pigmentos de interferencia (TiO₂, diferentes espesores de capa), pigmentos de brillo coloreados (Fe₂O₃) y pigmentos combinados (TiO₂/Fe₂O₃, TiO₂/Cr₂O₃, TiO₂/azul de Prusia, TiO₂/carmín).

La cantidad de los colorantes y pigmentos en las composiciones de agentes de limpieza, si es distinta del 0 %, es preferiblemente del 0,01 al 1,0 % en peso, con respecto al peso total de las composiciones de agentes de limpieza.

La proporción del componente Z7) en las composiciones de agentes de limpieza, si es distinta de 0%, es preferiblemente del 0,01 al 10 % en peso, de manera especialmente preferible del 0,1 al 1 % en peso y, en particular, preferiblemente del 0,1 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de las composiciones de agentes de limpieza.

Preferiblemente, las composiciones de agentes de limpieza contienen

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

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

Z3) del 10,00 al 99,8 % en peso del componente Z3),

Z4) del 0 al 10 % en peso del componente Z4),

Z5) del 0 al 10 % en peso del componente Z5),

Z6) del 0 al 10 % en peso del componente Z6), y

Z7) del 0 al 10 % en peso del componente Z7),

en cada caso con respecto al peso total de las composiciones de agentes de limpieza.

Otro objeto de la presente invención son también las composiciones de agentes de limpieza que contienen uno o más

copolímeros según la invención.

Los copolímeros según la invención y las composiciones de agentes de limpieza según la invención son ventajosamente adecuados para abrillantar superficies duras, preferiblemente superficies duras de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por ejemplo, acero inoxidable.

5 Otro objeto de la presente invención es, por tanto, el uso de uno o más copolímeros según la invención, preferiblemente en una composición de agentes de limpieza según la invención, o de una composición de agentes de limpieza según la invención para abrillantar superficies duras, preferiblemente superficies duras de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por ejemplo, acero inoxidable.

10 Los copolímeros según la invención y las composiciones de agentes de limpieza según la invención también son ventajosamente adecuados para hidrofilar superficies duras, preferiblemente superficies duras de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por ejemplo, acero inoxidable.

15 Otro objeto de la presente invención es, por tanto, el uso de uno o más copolímeros según la invención, preferiblemente en una composición de agentes de limpieza según la invención, o de una composición de agentes de limpieza según la invención para hidrofilar una superficie dura, preferiblemente una superficie dura de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por ejemplo, acero inoxidable.

Los copolímeros según la invención y las composiciones de agentes de limpieza según la invención también son ventajosamente adecuados para lograr un efecto reparador en superficies duras, preferiblemente en superficies duras de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por ejemplo, acero inoxidable.

20 Otro objeto de la presente invención es, por tanto, el uso de uno o más copolímeros según la invención, preferiblemente en una composición de agentes de limpieza de acuerdo con la invención, o de una composición de agentes de limpieza según la invención para lograr un efecto reparador en una superficie dura, preferiblemente en una superficie dura de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por ejemplo, acero inoxidable.

25 Las formas de realización preferidas indicadas anteriormente para los copolímeros según la invención también se aplican de la manera correspondiente a las composiciones de agentes de limpieza según la invención y al uso según la invención de los copolímeros según la invención o las composiciones de agentes de limpieza según la invención, en particular, para abrillantar superficies duras, para hidrofilar superficies duras y para lograr un efecto reparador en superficies duras.

30 La invención se explica a continuación con más detalle mediante ejemplos, sin limitarse a ellos. A menos que se indique explícitamente lo contrario en los ejemplos, los datos de porcentaje 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)
DADMAC	cloruro de dialildimetilamonio (65 % en peso activo en solución acuosa)
DMAA	<i>N,N</i> -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 5000	Metacrilato de polietilenglicol-co-polipropilenglicol 5.000 g/mol, 4-5 unidades de propilenglicol (50 % en peso activo en solución acuosa)
Sal MS-Na	sal de sodio del ácido maleico, (100 % activa)
NIPAM	<i>N</i> -isopropilacrilamida (100 % activa)
NVP	<i>N</i> -vinilpirrolidona (100 % activa)

VA-44	diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-ilpropano)] (100 % activo)
V-PEG 5000	éter viniloxibutílico de polietilenglicol 5.000 g/mol (100 % activo)

Preparación de los copolímeros según la invención

Instrucciones generales para la preparación de los copolímeros según la invención: en un matraz de múltiples bocas equipado con un agitador KPG, un condensador de reflujo y una conexión de N₂ se disuelven bajo nitrógeno (5 l/hora) las cantidades especificadas de productos químicos (excluyendo el iniciador) para los ejemplos indicados en la tabla 1 para la preparación de copolímeros según la invención en la cantidad especificada de agua destilada. Cabe señalar que algunas de las sustancias utilizadas para la preparación de los copolímeros según la invención se utilizan en forma acuosa (véase la información sobre las sustancias utilizadas para la preparación de los copolímeros según la invención). El agua destilada indicada en la tabla 1 se añade además del agua introducida a través de estas sustancias. En el caso de los monómeros ácidos, estos se neutralizan previamente con una base como, por ejemplo, un carbonato alcalino como carbonato de potasio. A continuación, la solución acuosa se purga con nitrógeno durante 30 minutos y se calienta a 60 °C. En el siguiente paso, la cantidad de iniciador (VA-44) indicada en la tabla 1 se disuelve en 10 g de agua destilada y se dosifica en un plazo de 90 minutos. Una vez finalizada la dosificación, la mezcla se sigue agitando durante una hora más a una temperatura interna de 60 °C. La conversión de la reacción se comprueba mediante un análisis posterior del sólido y los monómeros eventualmente no convertidos se hacen reaccionar, en su caso mediante una pequeña adición de una solución acuosa al 10 % en peso del iniciador utilizado anteriormente, hasta conseguir la conversión completa. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente (20-23 °C).

Los ejemplos de síntesis de copolímeros según la invención se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1. Sustancias utilizadas para preparar los copolímeros

Copolímero n.º	V-PEG 5000 [mmol]	Meth 5000 [mmol]	AAPTAC [mmol]	NIPAM [mmol]	DMAA [mmol]	DADMAC [mmol]	MAPTAC [mmol]	NVP [mmol]	Sal MS-Na [mmol]	Hipofosfito de Na [g]	MESNA [g]	VA-44 [g]	H ₂ O dest. [g]	M _w [g/mol]
1	4,816	-	32,985	80,064	-	-	-	-	-	0,120	-	1,560	149,450	39.284
2	4,816	-	32,985	-	91,395	-	-	-	-	0,120	-	1,560	149,450	
3	4,816	-	-	-	22,899	83,755	-	-	-	-	-	1,560	142,250	
6	4,816	-	-	-	57,198	-	46,163	-	-	-	-	1,560	139,500	
7	4,816	-	-	80,064	-	-	30,760	-	-	0,120	-	1,560	144,860	35.849
11	4,816	-	-	80,064	-	-	30,760	-	-	-	-	1,560	724,300	118.920
16	-	6,875	15,146	69,017	-	-	-	154,580	-	-	0,540	1,560	142,100	
18	-	6,874	30,328	55,232	-	-	-	140,543	-	-	0,540	1,560	141,060	
19	-	4,816	-	80,064	-	42,015	-	-	-	-	0,180	1,560	99,070	
20	-	4,816	-	80,064	-	42,015	-	-	-	-	0,360	1,560	99,070	
21	-	4,816	-	80,064	-	42,015	-	-	-	-	0,540	1,560	99,070	
22	4,816	-	-	-	91,395	-	30,760	-	-	0,120	-	1,560	149,450	
23	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

Copolímero n.º	Cantidad total de monómeros utilizados [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	111,470	75,1	4,3	20,5	-
6	108,177	42,7	4,5	52,9	-
7	115,640	26,6	4,2	69,2	-
11	115,640	26,6	4,2	69,2	-
16	245,618	6,2	2,8	91,0	-
18	232,977	13,0	3,0	84,0	-
19	126,895	33,1	3,8	63,1	-
20	126,895	33,1	3,8	63,1	-
21	126,895	33,1	3,8	63,1	-
22	126,971	24,2	3,8	72,0	-
23	128,061	24,0	3,8	71,4	0,9

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

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
Tasa de flujo:	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: estándares:	calibración convencional poli(2-vinilpiridina) en el intervalo de 1.110 a 1.060.000 Da

5

Los pesos moleculares promedio en peso M_w medidos para los copolímeros según la invención se indican en la tabla 1.

Brillo

10 Se limpian previamente baldosas cerámicas negras brillantes (10 x 10 cm) y luego se aplican aproximadamente 10 gotas de la composición de agentes de limpieza en el centro de las baldosas. La composición de agentes de limpieza se extiende uniformemente sobre la baldosa usando un paño de cocina de celulosa doblado. Después de dejar secar las baldosas verticalmente durante al menos 30 minutos, estas se evalúan visualmente (nota 1 - 10), siendo 1 la mejor y 10 la peor nota.

Se prepararon formulaciones de ejemplo con y sin el copolímero según la invención y se llevaron a cabo pruebas de brillo con estas formulaciones. Las formulaciones de ejemplo y los resultados de brillo se muestran en la tabla 2.

15

Tabla 2. Ejemplos de formulaciones y resultados de brillo

Limpiador	A	B	C	D	E	F	G	H
Etoxilato de alcohol C ₁₁ [% 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	-	-
Alquilpoliglucósido [% 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							
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	3,3			2,3				1,3
+ 0,2 % en peso de copolímero 6							3,7	2,0

5 Los resultados de la tabla 2 muestran que el uso de los copolímeros según la invención en las formulaciones de ejemplo permite obtener mejores resultados de brillo en comparación con las formulaciones de ejemplo correspondientes sin el copolímero según la invención.

Se añadieron copolímeros según la invención a limpiadores comerciales y se llevaron a cabo 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 spray limpiador de uso general	Limpiador comercial 2 spray limpiador de baños	Limpiador comercial 3 spray limpiador
pH	11	2,9	2,5
Sin aditivo	10	6,3	5,3
+ 0,2 % en peso del copolímero 6	2,0	1,0	1,0
+ 0,2 % en peso del copolímero 3	2,0	1,0	2,7

10 La tabla 3 muestra que el uso de los copolímeros según la invención en limpiadores comerciales permite obtener mejores resultados de brillo en comparación con los limpiadores comerciales correspondientes sin la adición de un copolímero según la invención.

Ensayos de adsorción en superficies duras

15 Los ensayos se llevaron a cabo con la microbalanza de cristal de cuarzo QCM-D (en inglés: "Quartz Microbalance with Dissipation Monitoring", Q-Sense, Västra Frölinda, Suecia). El método se basa en el cambio de la frecuencia natural de un cristal de cuarzo piezoeléctrico tan pronto como se carga con una masa. La superficie del cuarzo puede estar modificada mediante recubrimiento por rotación o deposición de vapor. El cuarzo piezoeléctrico se encuentra en una celda de medición. Como celda de medición, se utiliza una celda de flujo, a la que se bombea la solución que ha de examinarse desde los recipientes de almacenamiento. La velocidad de bombeo se mantiene constante durante el

tiempo de medición. Las velocidades de bombeo típicas están entre 50 y 250 $\mu\text{l}/\text{minuto}$. Durante la medición, hay que asegurarse de que los tubos y la celda de medición no contengan burbujas de aire. Cada medición comienza con el registro de la línea de referencia, con respecto a la cual se establece el punto cero para todos los valores medidos de frecuencia y disipación.

- 5 En este ejemplo, se utilizaron cristales de cuarzo piezoeléctrico disponibles comercialmente con un recubrimiento de dióxido de silicio de 50 nm de espesor (QSX303, Q-Sense, Västra Frölinda, Suecia) y cristales de cuarzo piezoeléctrico 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 según la invención con un contenido activo de 2.000 ppm. Como agua, se usó agua del grifo con 20 °dH. El pH se ajustó a pH 10 con NaOH o ácido cítrico.

10 Tabla 4. Adsorción de los copolímeros sobre sílice

Copolímero n.º	Masa adsorbida [ng/cm^2]
6	355,8
3	142,5
7	348,0
22	102,7
23	330,4

Tabla 5. Adsorción de los copolímeros sobre acero inoxidable

Copolímero n.º	Masa adsorbida [ng/cm^2]
22	121,0
23	156,6

- 15 Los resultados de las Tablas 4 y 5 muestran que los copolímeros según la invención son adecuados para su uso en superficies duras, ya que estos se adsorben sobre las superficies inorgánicas examinadas.

Prueba del ángulo de contacto

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

- 25 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 moja completamente con una gota de agua. Este fenómeno también se conoce como extensión de la gota.

Los copolímeros según la invención se examinaron como solución acuosa con un contenido activo de 2.000 ppm. Como agua, se usó agua del grifo con 20 °dH. El pH se ajustó a pH 10 con NaOH o ácido cítrico.

Tabla 6. Ángulo de contacto sobre baldosa de cerámica negra

Copolímero n.º	Ángulo de contacto del agua
Sin tratar	18°
6	4,2°
3	15°
7	5°
22	la gota se extiende
23	la gota se extiende

Tabla 7. Ángulo de contacto sobre vidrio

Copolímero n.º	Ángulo de contacto del agua
Sin tratar	39°
6	la gota se extiende
3	la gota se extiende
7	la gota se extiende

Tabla 8. Ángulo de contacto sobre acero

Copolímero n.º	Ángulo de contacto del agua
sin tratar	15°
22	8°
23	13°

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

Efecto reparador

- 10 La topografía de la superficie de una baldosa negra dañada se determinó antes y después del tratamiento con soluciones acuosas de los copolímeros según la invención con un contenido activo de 2.000 ppm (aparato: caracterización óptica en 3D de superficies sin contacto de Sensofar, Barcelona, Modelo S neox). Con ayuda del software MountainsMap (Digital Surf SARL, Besancon, Francia), pueden calcularse distintos parámetros 3D mediante la segmentación de la topografía de una superficie en elementos de superficie. Estos parámetros proporcionan información, por ejemplo, sobre la altura (el cálculo se basa en la norma ISO 25178) y la rugosidad (el cálculo se basa en la norma ISO 4287).

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

Copolímero n.º	Rugosidad sin tratar [nm]	Rugosidad después del tratamiento [nm]
6	140	94,6
3	110	108
7	86	85

* modificación de la rugosidad de una baldosa negra

Las investigaciones muestran claramente el efecto reparador de los copolímeros según la invención.

REIVINDICACIONES

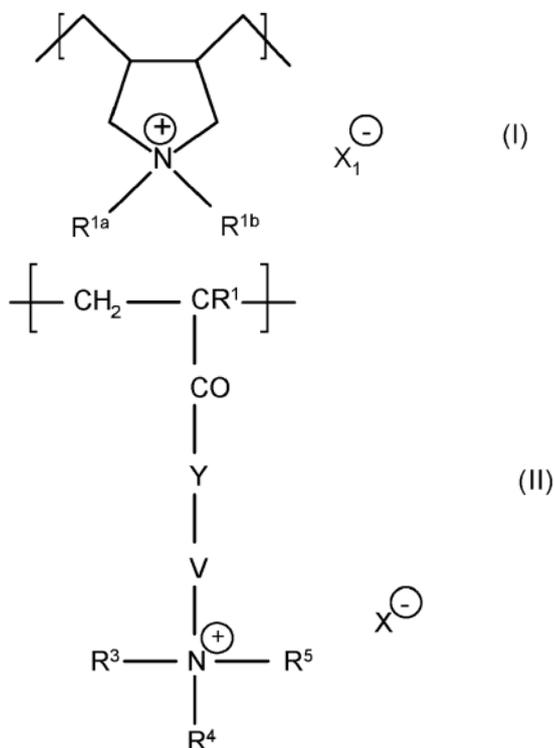
1. Copolímero que contiene

a) del 0,1 al 99,4 % en moles, preferiblemente del 15,0 al 84,5 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 23,0 al 79,0 % en moles de una o más unidades estructurales catiónicas (A),

5 b) del 0,4 al 4,5 % en moles, preferiblemente del 0,5 al 4,4% en moles y, de manera especialmente preferible, del 1,0 al 4,4 % en moles de una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) y

c) una o más unidades estructurales (C) que difieren de las unidades estructurales (A) y (B), preferiblemente del 0,1 al 99,4 % en moles, de manera especialmente preferible del 15,0 al 84,5 % en moles y, en particular, preferiblemente del 20,0 al 74,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (C),

10 en donde la una o más unidades estructurales (A) están representadas por las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):



en donde

15 R¹ y R^{1a} son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, representan en cada caso hidrógeno y/o un resto metilo,

20 R^{1b}, R³, R⁴ y R⁵ son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferiblemente 1 a 4 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferiblemente 5 a 8 átomos de C, un resto arilo con 6 a 14 átomos de C y/o polietilenglicol (PEG), preferiblemente son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por hidrógeno y/o metilo y, de manera especialmente preferible, significan en cada caso metilo,

Y es igual o diferente y está representado por oxígeno, NH y/o NR³,

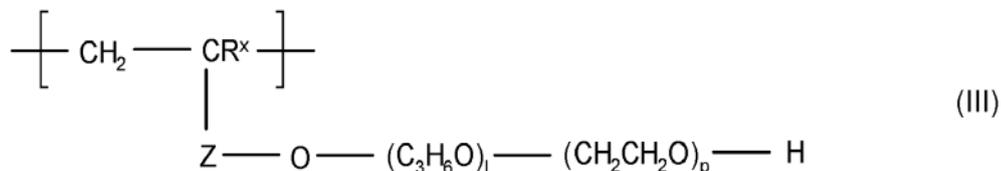
V es igual o diferente y está representado por -(CH₂)_x-,



x es igual o diferente y está representado por un número entero de 1 a 6,

25 X y X₁ son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por un átomo de halógeno, alquil(C₁-C₄)sulfato y/o alquil(C₁-C₄)sulfonato,

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



en donde

R^x es igual o diferente y está representado por H y/o metilo,

5 Z es igual o diferente y está representado por C=O y/o O(CH₂)₄ y preferiblemente es O(CH₂)₄

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

p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 12 a 150,

en donde, cuando Z significa C=O,

10 R^x es igual o diferente y está representado por H y/o metilo, l, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferiblemente de 2 a 6 y, de manera especialmente preferible, de 3 a 6, y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 12 a 150,

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

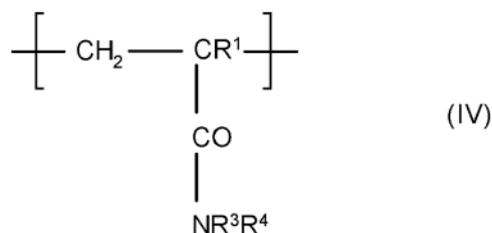
2. Copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la una o más unidades estructurales (A) representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [2-(acrililoilamino)etil]trimetilamonio, metosulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro o metosulfato de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililoilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en cloruro de [3-(acrililoilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio y, de manera especialmente preferible, seleccionada del grupo que consiste en cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio.

25 3. Copolímero según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) de la fórmula (III) representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en éter viniloxibutílico de polietilenglicol, éter viniloxibutílico de polietilenglicol-co-polipropilenglicol, en donde l, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferiblemente de 2 a 6 y, de manera especialmente preferible, de 3 a 6, y (met)acrilato de polietilenglicol-co-polipropilenglicol, en donde l, en promedio molar, es un número de 1 a 7, preferiblemente de 2 a 6 y, de manera especialmente preferible, de 3 a 6.

4. Copolímero según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que**, en la una o más unidades estructurales macromonoméricas de la fórmula (III), R^x es H, l = 0 y p, en promedio molar, es un número de 1 a 150, preferiblemente de 11 a 150 y, de manera especialmente preferible, de 12 a 150, cuando Z significa O(CH₂)₄.

35 5. Copolímero según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** contiene la una o más unidades estructurales catiónicas (A) en proporciones del 23,0 al 79,0 % en moles, la una o más unidades estructurales macromonoméricas (B) en proporciones del 0,4 al 4,4 % en moles, preferiblemente del 0,5 al 4,4 % en moles y, de manera especialmente preferible, del 1,0 al 4,4 % en moles, y la una o más unidades estructurales (C) en proporciones del 20,0 al 74,0 % en moles.

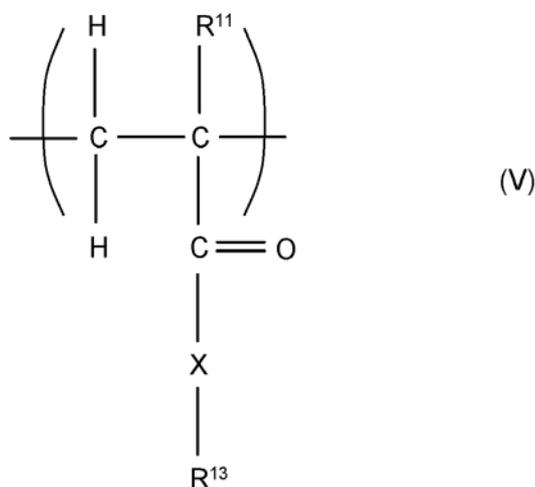
40 6. Copolímero según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la una o más unidades estructurales (C) se seleccionan del grupo que consiste en el producto de la polimerización de al menos una lactama N-sustituída con vinilo con 5 a 7 átomos en el anillo, y las unidades estructurales de las siguientes fórmulas generales (IV) y/o (V):



en donde

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

- 5 R³ y R⁴ son en cada caso iguales o diferentes e, independientemente entre sí, están representados en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20, preferiblemente 1 a 4 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 20, preferiblemente 5 a 8 átomos de C, un resto arilo con 6 a 14 átomos de C, un resto alquilarilo con 7 a 14 átomos de C, un grupo monohidroxialquilo C₁-C₅ ramificado o no ramificado y/o polietilenglicol (PEG);



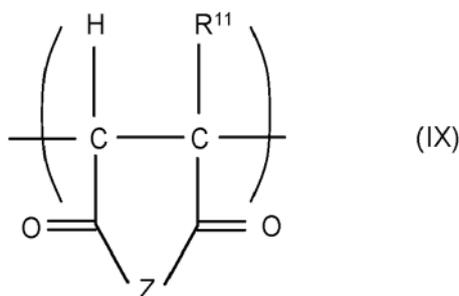
en donde

- 10 R¹¹ es igual o diferente y está representado por H y/o metilo;

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

R¹³ es igual o diferente y está representado por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H *para*-sustituido.

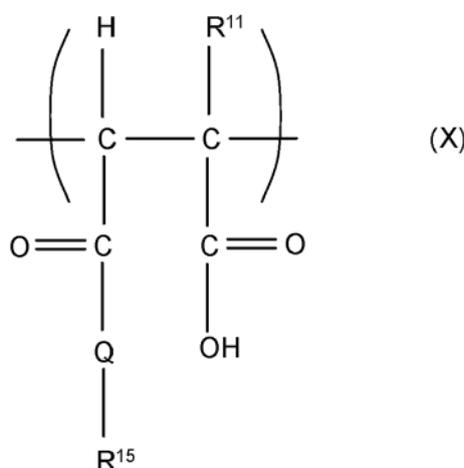
7. Copolímero según la reivindicación 6, **caracterizado por que** la una o más unidades estructurales (C) se seleccionan entre las unidades estructurales de la fórmula (IV).
- 15 8. Copolímero según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la una o más unidades estructurales (C) representan el producto de la polimerización de al menos una especie monomérica seleccionada del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, *N*-metilacrilamida, *N,N*-dimetilacrilamida, *N*-etilacrilamida, *N*-ciclohexilacrilamida, *N*-bencilacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-isopropilacrilamida y *N-tert*-butilacrilamida y preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en *N,N*-dimetilacrilamida y *N*-isopropilacrilamida.
- 20 9. Copolímero según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** contiene, además de las unidades estructurales (A), (B) y (C), una o más unidades estructurales (D) que difieren de las unidades estructurales (A), (B) y (C), y preferiblemente contiene del 0,1 al 99,4 % en moles, de manera especialmente preferible del 0,1 al 40,0 % en moles y, en particular, preferiblemente del 0,1 al 30,0 % en moles de la una o más unidades estructurales (D).
- 25 10. Copolímero según la reivindicación 9, **caracterizado por que** contiene una o más unidades estructurales (D) seleccionadas entre las unidades estructurales de las siguientes fórmulas generales (IX) y/o (X):



en donde

R¹¹ es igual o diferente y está representado por H y/o metilo;

Z es igual o diferente y está representado por O y/o NH;



5

en donde

R¹¹ es igual o diferente y está representado por H y/o metilo;

Q es igual o diferente y está representado por O y/o NH; y

10 R¹⁵ es igual o diferente y está representado por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C₆H₄)-SO₃H; (C₆H₄)-PO₃H₂; (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_u-R¹⁶ 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 R¹⁶ igual o diferente y representado por un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado.

en donde las unidades estructurales de la fórmula (X) también pueden estar en forma de sal, preferiblemente como sal de NH₄⁺, alcalina o alcalinotérrea y, de manera especialmente preferible, como sal de NH₄⁺ o de Na⁺.

15 11. Copolímero según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** las unidades estructurales (A), (B), (C) y en su caso (D) están presentes en el copolímero en una distribución estadística, en bloques, alternante o en gradiente.

20 12. Copolímero según una o más de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** su peso molecular promedio en peso M_w, determinado por GPC con poli(2-vinilpiridina) como estándar, es de 10.000 a 250.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 a 200.000 g/mol y, de manera especialmente preferible, de 20.000 a 150.000 g/mol.

13. Composición de agentes de limpieza, **caracterizado por que** comprende uno o más copolímeros según una o más de las reivindicaciones 1 a 12.

25 14. Uso de uno o varios copolímeros según una o más de las reivindicaciones 1 a 12 o de una composición de agentes de limpieza según la reivindicación 13 para abrillantar superficies duras, preferiblemente superficies duras de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por ejemplo, acero inoxidable.

15. Uso de uno o más copolímeros según una o más de las reivindicaciones 1 a 12 o de una composición de agentes de limpieza según la reivindicación 13 para hidrofilar una superficie dura, preferiblemente una superficie dura de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por

ejemplo, acero inoxidable.

- 5 16. Uso de uno o más copolímeros según una o más de las reivindicaciones 1 a 12 o de una composición de agentes de limpieza según la reivindicación 13 para lograr un efecto reparador en una superficie dura, preferiblemente en una superficie dura de plástico, cerámica, piedra como, por ejemplo, piedra natural, porcelana, vidrio, madera, linóleo o metal como, por ejemplo, acero inoxidable.