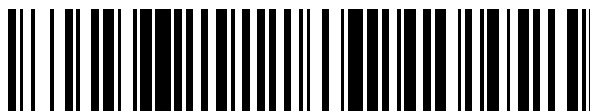


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 333**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/37** (2006.01)

**C08F 220/56** (2006.01)

**C08F 226/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2009 E 09772329 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2297289**

54 Título: **Polímero anfotérico para tratar superficies duras**

30 Prioridad:

**30.06.2008 US 133460 P**

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

**09.04.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**JAYNES, BINGHAM SCOTT;  
SONG, ZHIQIANG;  
ZHOU, XIAN-ZHI y  
HE, YINGXIA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 333 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

Polímero anfotérico para tratar superficies duras

5 La presente invención se dirige al uso de novedosas formulaciones de limpieza de superficie que contienen polímeros hidrofílicos solubles en agua, de tal manera que la formulación provee una limpieza más fácil de la superficie de los suelos tales como manchas de agua dura, sedimentos de jabón, depósito de cal, barro, alimentos, manchas de tocador, aceite, grasa, partículas. Las composiciones también proveen efectos anti-niebla sobre las superficies duras tales como vidrio, espejos, cerámica y plástico causadas por las gotitas de agua al fundirse en una película.

10 Las formulaciones acuosas que incorporan polímeros hidrofílicos y su uso en limpiadores de superficies duras son bien conocidas en la técnica. Se conoce que los polímeros hidrofílicos proveen beneficios de anti-suciedad y de re-limpieza sobre superficies duras domésticas comunes al impartir propiedades de liberación de la suciedad de los mismos, las cuales facilitan una limpieza posterior.

15 *Published European Patent Application No. 0467472* y U.S. Pat. Spec. Nos. 5,008,030, 6,926,745 describe los polímeros hidrofílicos y su uso en limpiadores de superficies duras. Los polímeros descritos en esta son catiónicos y se forman de trialkilamonio metacrilatos de etilo.

También se conocen que los polímeros anfotéricos imparten diversos beneficios a las composiciones de limpieza de superficie dura. U.S. Pat. Spec.No. 6,664,218 enseña los copolímeros anfotéricos de dialil dimetil amonio en combinación con agentes tensoactivos zwitterionicos.

20 *Published European Application No. 0522756* enseña el uso de polímeros anfotéricos en las composiciones de lavavajillas a mano.

U.S. Pat. Spec. Nos. 6,593,288, 6,767,410, 6,924,260 y *PCT Application No. 2007/017098* enseñan los copolímeros anfotéricos de dialildimetil amonio y afirman la importancia de los anfóteros, que se caracterizan por un exceso de carga aniónica.

25 *U.S. Publication Application No. 2007/0105737* enseña el uso de los anfóteros que muestran un exceso de carga aniónica en combinación con un ácido para eliminar sedimentos de jabón y depósitos de cal.

US2003 083223 revela los polímeros anfotéricos utilizados en la limpieza de superficies duras tales como cerámica o vidrio, dichos polímeros comprenden cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), ácido acrílico y acrilamida. EP0522756 revela productos para el cuidado de la piel y las uñas que contienen terpolímeros anfotéricos y composiciones poliméricas que incluyen acrilamida, DADMAC y ácido acrílico.

30 El empañamiento de las superficies se aumenta cuando superficies no-porosas relativamente frías se exponen a una atmósfera húmeda caliente, dado que la superficie fría se volverá a empañar. En particular, el empañamiento del vidrio se produce por la condensación de vapor o vapor de agua cuando la temperatura de superficie de la superficie no-porosa está por debajo del punto de rocío. Por lo tanto, la niebla opaca es causada por la condensación de las gotas de humedad sobre la superficie no-porosa. Naturalmente, esto no es deseable para ventanas, espejos, 35 caretas, gafas.

Uno de los métodos para evitar el empañamiento incluye el tratamiento de la superficie no-porosa con productos químicos hidrofílicos que tienden a disminuir la incidencia de formación de gotitas. En general, los productos químicos hidrofílicos son agentes de superficie activa que reducen la tensión superficial del vidrio y estimulan las gotas de agua individuales a unirse en una lámina.

40 *U.S. Pat. Spec. No. 6,767,410* reconoce la capacidad de los copolímeros anfotéricos con exceso de carga aniónica para proveer una capacidad anti-vaho sobre las superficies tales como vidrio. Sin embargo, los copolímeros descritos no son compatibles en sistemas ácidos.

45 Aunque múltiples polímeros hidrofílicos, incluyendo los polímeros anfotéricos se han descrito en la literatura, aquí todavía existe una necesidad de polímeros hidrofílicos que muestran compatibilidad en ambas formulaciones de limpieza de superficie dura ácidas y básicas. Adicionalmente, sería una gran ventaja si los citados polímeros anfotéricos proporcionaran no solo una limpieza más fácil de la superficie de los suelos tales como manchas de agua dura, sedimentos de jabón, barro, alimentos, manchas de tocador, aceite, grasa, partículas, sino también proporcionarían al mismo tiempo un efecto anti-niebla duradero para dichas superficies duras.

Los actuales inventores han descubierto terpolímeros hidrofílicos particulares como se definen en las reivindicaciones que son compatibles en formulaciones básicas y ácidas, los que proporcionan una excelente capacidad de limpieza de superficie dura, como eliminación de sedimentos de jabón y efectos anti-niebla se describen con detalle a continuación.

- 5 Las formulaciones de limpieza que incorporan la forma de terpolímero de una película sobre la superficie dura durante la etapa de limpieza que provee tanto una liberación de la suciedad como un efecto de resistencia a la suciedad. Los productos de limpieza que contienen estos polímeros proporcionan un beneficio significativo al consumidor sobre los productos existentes sin la tecnología de liberación de la suciedad.

- 10 Como se menciona anteriormente una ventaja particular de estos materiales es su compatibilidad con un amplio rango de formulaciones de limpieza, tanto ácidas como básicas, que contienen agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos o no-iónicos. Otros polímeros disponibles comercialmente para las formulaciones de limpieza de superficie por lo general se limitan a determinados tipos de formulación de limpieza y no son compatibles universalmente.

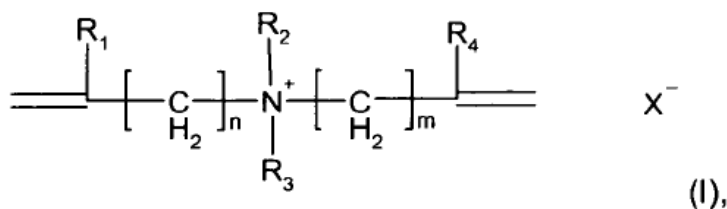
- 15 Los nuevos materiales proveen un balance único de propiedades catiónicas, aniónicas e hidrofílicas para proveer un rendimiento óptimo de limpieza. Los materiales son compatibles en la mayoría de tipos de formulaciones de limpieza como resultado de su bajo nivel de carga total. El ligero exceso de carga catiónica le permite unirse a las superficies que se tratan de manera que los materiales crean una película semi-durable que es estable al lavado, sin embargo, no causa acumulación a largo plazo del residuo. La naturaleza hidrofílica de los materiales provee excelente repelencia a la suciedad y efectos de eliminación, así como beneficiosas propiedades anti-empañamiento de las ventanas, espejos y otras superficies duras. La estructura del polímero también permite que las propiedades del polímero se ajusten fácilmente a ser apropiadas para cualquier tipo de formulación de limpieza requerida.

La presente invención se dirige a modalidades tanto de composición como de método.

La invención incorpora varias modalidades de la composición. La primera se dirige a una composición de limpieza de superficie dura y la segunda se dirige a una película para prevenir la niebla sobre un sustrato no-poroso.

En primer lugar, la invención incorpora una composición de limpieza de superficie dura que comprende

- 25 Un terpolímero formado de al menos un monómero que tiene la siguiente estructura (I):



a)

En donde

R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> independientemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado:

- 30 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente representan un grupo alquilo, hidroxialquilo o amino alquilo, en el cual el grupo alquilo es una cadena C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificada;

n y m independientemente representan números enteros entre 1 y 3;

X<sup>-</sup> representa un contraión;

- 35 b) Al menos un monómero hidrofílico portador de una función de naturaleza ácida, que es copolimerizable con a) y capaz de ionizar en el medio de aplicación;

c) Al menos un monómero hidrofílico que contiene insaturación etilénica y de carga neutra, portador de uno o más grupos hidrofílicos, que es copolimerizable con a) y b); y

d) un agente reticulante que es un monómero de adición divinílico y que se adiciona de 20 a 10.000 ppm del contenido de monómero del polímero.

En donde, el monómero c) representa al menos 60 % en peso basándose en el peso total del terpolímero formado y La relación molar del monómero a) con el monómero b) es opcionalmente mayor que la resultante en un terpolímero con un exceso de carga catiónica.

En segundo lugar, la invención incorpora una película preventiva de niebla, en donde la película está presente sobre un sustrato no-poroso y la composición de la película comprende el terpolímero descrito anteriormente.

Las modalidades del método previstas se dirigen a la limpieza de superficies duras, la eliminación del depósito de cal y de los sedimentos de jabón en particular y la aplicación de niebla que previene las películas sobre sustratos no porosos:

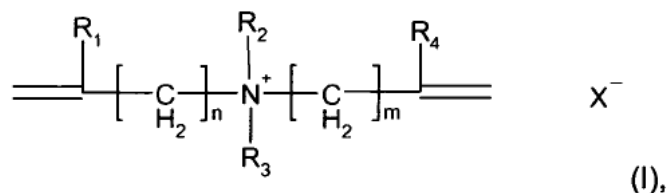
Un método de limpieza de una superficie dura que comprende la aplicación de una composición de limpieza a una superficie dura y aclarado de la composición de limpieza de la superficie, en donde la composición de limpieza comprende el terpolímero descrito anteriormente;

Un método para eliminar el depósito de cal y los sedimentos de jabón de una superficie que comprende la aplicación de una composición de limpieza a una superficie dura y el aclarado de la composición de limpieza de la superficie, en donde la composición de limpieza comprende el terpolímero descrito anteriormente;

Un método de fabricación de una superficie no-porosa resistente a la niebla, método que comprende las etapas de la aplicación de una composición acuosa de dicha superficie para obtener una película cuya composición acuosa comprende

Un terpolímero formado de al menos un primer monómero que tiene la siguiente estructura (I):

a)



en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> independientemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado:

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente representan un grupo alquilo, hidroxialquilo o amino alquilo, en el cual el grupo alquilo es una cadena C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;

n y m independientemente representan números enteros entre 1 y 3;

X<sup>-</sup> representa un contraión;

b) Al menos un monómero hidrofílico portador de una función de naturaleza ácida que es copolimerizable con a) y capaz de ionizar en el medio de aplicación;

c) Al menos un monómero hidrofílico que contiene insaturación etilénica y de carga neutra, portador de uno o más grupos hidrofílicos, que es copolimerizable con a) y b); y

d) un agente reticulante, que es un monómero de adición divinílico y que se adiciona de 20 a 10.000 ppm del contenido de monómero total del terpolímero.

En donde el monómero c) representa al menos 60 % en peso, basándose en el peso total del terpolímero formado y, opcionalmente, aclarado de la película de dicha superficie, en donde la relación molar del monómero a) con el monómero b) es opcionalmente mayor que la resultante en un terpolímero con un exceso de carga catiónica.

La película formada por la aplicación de la composición acuosa por ejemplo, será transparente.

Todos los porcentajes a menos que se especifique de otra manera se basan en el peso total.

El término (met)acilico se refiere a ambos derivados acrilicos y metacrilatos.

5 El término "monómero" como se utiliza en este documento significa un compuesto etilénicamente insaturado capaz de polimerizar.

Una vez que el monómero se polimeriza se convierte en parte de un polímero o en el presente caso, parte del terpolímero. Una vez polimerizado el monómero se convierte en una "unidad de monómero" del polímero formado.

Cualquier referencia a peso molecular normalmente significa peso molecular promedio y será expresado en unidades de masa atómica (uma; Dalton).

10 Anfótero para propósitos de la invención significa que el terpolímero muestra ambas cargas catiónicas y aniónicas. Las cargas catiónicas se derivan del monómero a) y las cargas aniónicas se derivan del monómero b). También es posible que si el componente c) es acrilamida, puede hasta cierto punto hidrolizar formando fracciones ácidas.

Terpolímero para propósitos de la invención, significa un polímero formado de al menos 3 monómeros diferentes.

15 El terpolímero puede consistir de los componentes a), b) y c) y opcionalmente un agente reticulante. De esta manera, el terpolímero se puede formar completamente de solo los componentes a), b), c) y d) como se describe anteriormente o de forma alterna, también puede comprender monómeros adicionales.

Un terpolímero que muestra un exceso de carga catiónica significa que la cantidad molar del monómero a) excederá la cantidad molar del monómero b). El terpolímero cuando se dispersa o disuelve dentro del limpiador de superficie dura o composición anti-niebla normalmente retendría este exceso de carga catiónica en el medio de uso.

20 Si el terpolímero muestra exceso de carga aniónica la cantidad molar del monómero b) excederá la cantidad molar del monómero a). El terpolímero cuando se dispersa o disuelve dentro de una formulación neutra o alcalina el limpiador de superficie dura o composición anti-niebla normalmente retendría este exceso de carga aniónica en el medio de uso.

25 Superficies duras para propósitos de la invención significa superficies tales como cerámica, piedra, ladrillo, vidrio, plástico, madera, laminado, vinilo, composite.

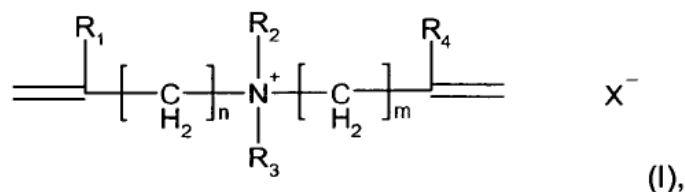
Por ejemplo, se pueden considerar superficies duras mantelería de cocina lavada a máquina o a mano, ventanas, cerámicas (baños, fregaderos, inodoros), paredes de la ducha, espejos y sustratos de vidrio.

Las superficies especialmente apropiadas para la aplicación de la película preventiva de niebla son superficies no-porosas tales como vidrio y espejos.

30 Los monómeros hidrofílicos para propósitos de la invención significan que el monómero tiene una fuerte tendencia a unirse con agua, que puede resultar en una solución acuosa del monómero. Esta propiedad es característica de los monómeros que contienen funcionalidad iónica o polar.

El monómero hidrofílico o monómeros por ejemplo serán solubles en agua (a 20°C) a una concentración de 1, 2 o 3 % en peso o más.

35 El monómero a) tiene la siguiente estructura (I)



En donde

## ES 2 400 333 T3

R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> independientemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado:

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente representan un grupo alquilo, hidroxialquilo o amino alquilo, en el cual el grupo alquilo es una cadena C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificada;

n y m independientemente representan números enteros entre 1 y 3;

5 X- representa un contraión.

Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado es por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terbutilo, pentilo y hexilo.

10 Hidroxialquilo es por ejemplo hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo e hidroxihexilo, en donde la sustitución hidroxil puede ocurrir en cualquier lugar sobre la cadena alquilo. Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> puede ser ramificada o no ramificada como se define anteriormente.

Aminoalquilo se define análogamente como el hidroxialquilo excepto el alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> se sustituye por amina. Las sustitución de la amina puede ocurrir en cualquier lugar sobre la cadena alquilo y la cadena alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> puede ser ramificada o no ramificada.

15 El contraión puede ser virtualmente cualquier contraión tal como halógenos incluyendo flúor, cloruro, bromo y yodo, sulfato o fosfato.

Los monómeros de fórmula (I) específicos preferidos son por ejemplo monómeros dialildialquilamonio. Aquellos disponibles comúnmente incluyen cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), bromuro de dialildimetilamonio, sulfato de dialildimetilamonio, fosfato de dialildimetilamonio, cloruro de dimetilalildimetilamonio, cloruro de dietilalildimetilamonio, cloruro de dialildi(beta-hidroxietil)amonio y cloruro de dialildietilamonio.

20 Es importante que el presente terpolímero comprende al menos 2.0-5.0% en peso de unidades de monómero formado del monómero descrito por la estructura (I) basándose en el peso total del terpolímero. Por ejemplo, el terpolímero puede comprender al menos 5.0-30.0 % en peso basándose en el peso total del terpolímero.

25 Por ejemplo, el terpolímero se puede formar de al menos 2.0% en peso - 35.0 % en peso, preferiblemente 10.0 % en peso a 30.0 % en peso, y más preferiblemente 15.0 % en peso a 30.0 % en peso de unidades de monómero formado del monómero descrito por la estructura (I), basándose en el peso total del terpolímero.

El monómero b) es al menos un monómero hidrofílico portador de un grupo ácido que es copolimerizable con a) y capaz de ionizar en el medio de aplicación.

Los monómeros b) son ventajosamente carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> soluble en agua, ácidos sulfónico, sulfúrico, fosfónico o fosfórico que contiene monoinsaturación etilénica, anhídridos de estos y sales de estos solubles en agua.

30 Entre los monómeros b) preferidos, que se pueden mencionar son ácido acrílico, ácido metacrílico, alfa-ácido etacrílico, beta, beta-ácido dimetacrílico, ácido metilenomalónico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido etilidenoacético, ácido propilidenoacético, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, N-metacrilolalanina, N-acrilolhidroxiglicina, sulfopropil acrilato, sulfoetil acrilato, sulfoetil metacrilato, sulfoetil metacrilato, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, acrilato de fosfoetilo, acrilato de fosfonoetilo, acrilato de fosfopropilo, acrilato de fosfonopropilo, metacrilato de fosfoetilo, metacrilato de fosfonoetilo, metacrilato de fosfopropilo y metacrilato de fosfonopropilo, y las sales de amonio y de metal alcalino de estos ácidos.

Los monómeros hidrofílicos preferibles portadores de una funcionalidad ácida son ácido acrílico o ácido metacrílico.

40 El componente b) monómero puede representar al menos 0.1 a 20.0, 0.5 a 15.0, 0.7 a 12.0, 1.0 a 8.0% en peso del polímero total. Más preferiblemente el componente aniónico b) tendrá un mínimo de 2.0, 3.0 o 4.0 % en peso del peso total del polímero formado con un máximo de 5.0, 10.0, 15.0, o 20.0 % en peso.

La cantidad del monómero del componente b) tendrá, por ejemplo, 0.4% en peso a 10.0% en peso, 1.0 a 8.0% en peso o 2.0 a 7% en peso del terpolímero formado.

45 La cantidad molar del monómero b) tendrá, por ejemplo, menos o más que la cantidad molar del monómero a). Por ejemplo, la relación molar de a) con b) oscilará de 1.1:1 a 5:1, 1.1:1 a 4:1, más preferiblemente 1.1:1 a 3:1 o 1.1:1 a

## ES 2 400 333 T3

2:1. De manera alterna, por ejemplo, la relación molar de a) con b) oscilará de 1:1.1 a 1:5, 1:1.1 a 1:4, más preferiblemente 1:1.1 a 1:3 o 1:1.1 a 1:2.

5 Otra forma de expresar la relación molar entre los componentes a) y b) es que el componente a) por ejemplo, excederá la cantidad molar del componente b) incorporada en el terpolímero por al menos 10 % molar. De manera alterna, el componente b) por ejemplo, excederá la cantidad molar del componente a) incorporado en el terpolímero por no más del 10% o 15 % molar.

Por ejemplo, si 10 moles del monómero a) se incorporan en el terpolímero, a continuación el monómero b) contendrá no más de 9 moles del terpolímero. De manera alterna, si 10 moles del monómero b) se incorporan en el terpolímero, a continuación el monómero a) contendrá no más de 9 moles del terpolímero.

10 La incorporación molar total del monómero a) por ejemplo, puede ser al menos 10 % más, preferiblemente al menos 15 % más, más preferiblemente al menos 20% más, y más preferiblemente al menos 25 % más que la incorporación molar del monómero b) en el terpolímero formado .

Otra forma de determinar la relación molar de a) con b) es la carga neta del terpolímero. Por ejemplo, la carga neta catiónica en el terpolímero puede oscilar por ejemplo de 0.10 a 1.5, de 0.0 a 1.5, de 0.1 a 0.8, o de 0.1 a 0.5 meq/g.

15 El monómero c) es al menos un compuesto de monómero hidrofílico que contiene insaturación etilénica y de carga neutra, portador de uno o más grupos hidrofílicos, que es copolimerizable con los Componentes a) y b).

20 Entre los monómeros (c) que se pueden mencionar están (met)acrilamida, N-metilacrilamida, alcohol vinílico, ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> del ácido acrílico y del ácido metacrílico, ésteres de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> del ácido acrílico y del ácido metacrílico, en particular acrilato y metacrilato de etilenglicol y propilenglicol, ésteres polialcoxilados del ácido acrílico y del ácido metacrílico, en particular los ésteres de polietilenglicol y polipropilenglicol.

Preferiblemente el monómero c) por ejemplo, se selecciona del grupo que consiste de acrilamida, metacrilamida y N-metil(met)acrilamida.

El monómero b) puede representar por ejemplo, 1.0-10.0 % en peso, basándose en el peso total del terpolímero. La cantidad molar del monómero a) puede exceder la del monómero b).

25 Por ejemplo, el % en peso del monómero b) representa al menos 1.0 % en peso a 10.0 % en peso, preferiblemente 1.5 % en peso a 8.0 % en peso y más preferiblemente 2.0% en peso a 6.0 % en peso del terpolímero formado.

El monómero c) representará al menos 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 o 95 % en peso del peso total del terpolímero. Por ejemplo unidades del monómero formado de acrilamida pueden oscilar de 60 a 95, 65 a 95, 70 a 95 y 70 a 90 % en peso del peso total del terpolímero.

30 El peso total de los monómeros cargados (componentes a) y b) entonces, por definición del contenido anterior de acrilamida tendrán aproximadamente 40 a cerca de 5, 35 a 5, 30 a 5, 25 a 5, 20 a 5, 15 a 5 o 10 a 5 % en peso del peso total del terpolímero.

35 Se cree que la incorporación de un gran % en peso del monómero c) hace más fácil de alcanzar la formación de un peso molecular promedio mayor y mejora la solubilidad en agua del terpolímero formado haciendo así el terpolímero más compatible con formulaciones de limpieza tanto ácidas como básicas.

El polímero se puede formar de 100% en peso de a), b) y c).

Los terpolímeros de la invención contienen un reticulador d). Reticulado significa que el terpolímero contiene comonomeros que tienen multi-insaturación etilénica diferente de los monómeros de fórmula (I).

40 Los reticuladores típicos son metilenobisacrilamida (MBA); metilenobismetacrilamida; ésteres de ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos insaturados con polioles, diacrilatos y triacrilatos, dimetacrilatos y trimetacrilatos, butanodiol y diacrilato y metacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de poli(etilenglicol), diacrilato de poli(propileno glicol), cloruro de tetralilamonio (TAAC), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato penta eritritol (PETA) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA). Los compuestos alil también se puede considerar tal como alil (met)acrilato, trialil cianurato, dialil maleato, polialil ésteres, tetraaliloxietano, trialilamina, tetraaliletilenodiamina; alil ésteres de ácido fosfórico; y/o derivados del ácido vinilfosfónico.

45

## ES 2 400 333 T3

Los reticulantes son por ejemplo al menos monómeros insaturados etilénicos difuncionales y serán adicionados durante la formación del terpolímero a cantidades que varían de 20 a 10,000 ppm del contenido total de monómero. Por ejemplo, 20 a 1000 ppm, 50 a 800 ppm o 75 a 600 ppm son apropiados.

Algunos reticulantes particularmente preferidos son metilenobisacrilamida (MBA); metilenobismetacrilamida.

- 5 La fracción en peso de comonómeros de reticulación, basándose en la masa total de los copolímeros, no es más de 5.0%, 3.0% o 2.0% en peso, más preferiblemente de  $2.0 \times 10^{-5}$  a 2.0% en peso, y más preferiblemente de  $2.0 \times 10^{-5}$  a 1.0% en peso.

El terpolímero formado anteriormente además se caracteriza por un peso molecular promedio que varía de 10,000 a 10,000,000. Por ejemplo 20,000 a 1,000,000, 40,000 a 800,000 y 20,000 a 500,000 se prevén.

- 10 El peso molecular promedio se determina por GPC estándar utilizando columnas de polietilenglicol.

Los terpolímeros utilizados en los limpiadores de superficie dura se hacen por polimerización en solución estándar (acuosa).

Los presentes terpolímeros de la invención son solubles en agua o dispersables en agua.

- 15 Los terpolímeros solubles en agua para propósitos de la invención, significan que el polímero forma una solución clara en el rango de uso.

Los copolímeros de la invención se pueden obtener de acuerdo con las técnicas conocidas de preparación de los copolímeros, en particular mediante polimerización mediada por el radical de los monómeros iniciales etilénicamente insaturados que son compuestos conocidos o que se pueden obtener fácilmente por un experto en la técnica utilizando procesos de síntesis de química orgánica convencionales.

- 20 La polimerización mediada por el radical, preferiblemente se lleva a cabo en un ambiente libre de oxígeno, por ejemplo en la presencia de un gas inerte (helio, argón, etc.) o nitrógeno. La reacción se realiza en un solvente inerte, preferiblemente metanol o etanol, y más preferiblemente en agua.

- 25 La polimerización se inicia por la adición de un iniciador de la polimerización. Los iniciadores utilizados son los iniciadores de radicales libres utilizados habitualmente en la técnica. Ejemplos comprenden los perésteres orgánicos (peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-amilo, peroxi-alfa-etilhexanoato de t-butilo, etc.); compuestos orgánicos de tipo azo, por ejemplo clorhidrato de azobisamidinopropano, azobisisobutironitrilo, azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo, etc.); peróxidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo peróxido de hidrógeno, peróxido de bencilo y peróxido de butilo, etc; sistemas de iniciador redox, por ejemplo los que comprenden agentes oxidantes, tales como persulfatos (en particular los persulfatos de amonio o de metales alcalinos, etc.); los cloratos y los bromatos (incluyendo cloratos y/o bromatos inorgánicos u orgánicos); agentes reductores tales como sulfitos y bisulfitos (incluyendo los sulfitos o bisulfitos orgánicos y/o inorgánicos); el ácido oxálico y el ácido ascórbico, así como las mezclas de dos o más de estos compuestos.

- 30 Los iniciadores preferidos son iniciadores solubles en agua. Se prefieren, en particular, el persulfato de sodio y clorhidrato de azobisamidinopropano.

- 35 Como variante, la polimerización se puede iniciar por irradiación con luz ultravioleta. La cantidad de iniciadores utilizados es, en general, una cantidad que puede ser suficiente para iniciar la polimerización. Preferiblemente, los iniciadores están presentes en una cantidad que varía de 0.001% a aproximadamente 10.0% en peso con respecto al peso total de los monómeros, y preferiblemente están en una cantidad inferior al 0.5% en peso con respecto al peso total de los monómeros, estando una cantidad preferida en el rango de 0.005% a 0.5% en peso con respecto al peso total de los monómeros. El iniciador se adiciona a la mezcla de polimerización en una forma continua o discontinua.

- 40 La reacción se puede realizar entre 50 °C y 125 °C, preferiblemente de 60 °C a 120°C, y más especialmente de 80 °C a 110°C.

El tiempo de reacción total puede variar de 1 a 10 horas.

- 45 Las composiciones de la presente invención habitualmente comprenden un portador líquido acuoso que incluye agua y opcionalmente uno o más solventes orgánicos. El agua preferiblemente comprende de 50% a 100%, por ejemplo de 60% a 98%, de 80% a 96% del portador acuoso, con el solvente opcional formando el balance. Se prefiere agua desionizada o suavizada.



5 El solvente preferiblemente se utiliza para disolver varios componentes en la composición mejorada de limpieza con el fin de formar una mezcla sustancialmente dispersa uniformemente. El solvente también puede funcionar como (i) un agente de limpieza para aflojar y solubilizar manchas grasas u oleosas de superficies, (ii) un agente de inhibición del residuo para reducir los residuos que quedan detrás en una superficie limpia, (iii) un agente detergente, y /o (iv) un agente desinfectante, de sanitización, y/o esterilizante.

El solvente, cuando se utiliza, se puede premezclar con los otros componentes de la composición de limpieza o ser parcialmente o adicionar completamente a la composición de limpieza mejorada antes del uso. El solvente puede ser soluble en agua y/o es un solvente orgánico dispersable en agua. El solvente se puede seleccionar para tener la volatilidad deseada dependiendo de la aplicación de limpieza.

10 Los solventes apropiados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes C<sub>1-6</sub>, dioles C<sub>1-6</sub>, éteres de alquilo C<sub>1-10</sub> de glicoles de alquileo, éteres de alquileo glicol C<sub>3-24</sub>, poliglicoles de alquileo, ácidos carboxílicos de cadena corta, ésteres de cadena corta, hidrocarburos isoparafínicos, alcoholes minerales, alquilaromáticos, terpenos, derivados del terpeno, terpenoides, derivados de terpenoide, formaldehído, y pirrolidonas. Los alcoholes incluyen, pero no se limitan a, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, pentanol, y hexanol, y los isómeros de estos. Los dioles  
15 incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, propileno y glicoles de butileno. Los éteres de alquileo glicol incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol monopropil éter, etilenglicol monobutil éter, propilenglicol n-propil éter, propilenglicol monobutil éter, propilenglicol t-butil éter, dietilenglicol monoetil o monopropil o monobutil éter, di- o tri-  
20 polipropilenglicol metilo o etilo o propil o butil éter, acetato y ésteres de propionato de glicol éteres. Ácidos carboxílicos de cadena corta incluyen, pero no se limitan a, ácido acético, ácido glicólico, ácido láctico y ácido propiónico. Ésteres de cadena corta incluyen, pero no se limitan a, glicol acetato, y metilsiloxanos volátiles cíclicos o lineales. Los solventes insolubles en agua tales como hidrocarburos isoparafínicos, alcoholes minerales, alquilaromáticos, terpenoides, derivados de terpenoide, terpenos, y derivados del terpeno se pueden mezclar con un solvente soluble en agua, cuando se emplea.

25 El polímero de la presente invención se adiciona a la formulación a un nivel de entre aproximadamente 0.01 % y 5%, por ejemplo 0.1% a 3.0%, 0.2% a 2.0%, 0.3% a 1.5% de tal manera que el terpolímero se disuelve o se dispersa uniformemente.

Una de las ventajas particulares del terpolímero es su facilidad de incorporación en ambas formulaciones ácidas y básicas. Por ejemplo, 0.4, 0.5, 0.6 % en peso se adiciona fácilmente a las formulaciones básicas o ácidas, sin precipitación.

30 La composición de limpieza, puede incluir una cantidad efectiva de agente tensoactivo para mejorar el rendimiento de la limpieza, estabilización de la composición de limpieza y emulsificación de los componentes de limpieza. Se pueden emplear agentes tensoactivos convencionales no-iónicos, aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos, y/o anfotéricos. Los agentes tensoactivos apropiados se describen en McCutcheon's Emulsifiers and Detergents (1997), Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Volume 22, pp. 332-432 (Marcel-Dekker, 1983), y  
35 McCutcheon's Soaps and Detergents (N. Amer. 1984).

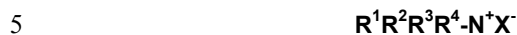
Los agentes tensoactivos apropiados incluyen, pero no se limitan a, glicósido, glicoles, óxido de etileno y aductos de óxido de etileno/óxido de propileno mixtos de alquilfenoles y alcoholes, el óxido de etileno y aductos de óxido de etileno/óxido de propileno mixtos de alcoholes de cadena larga o de ácidos grasos, copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno mixtos, ésteres de ácidos grasos y alcoholes hidrofílicos, monooleatos de sorbitán,  
40 alcanolamidas, jabones, sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, derivados del ácido propiónico, alcohol y alcohol éter sulfatos, fosfato ésteres, aminas, óxidos de amina, sulfatos de alquilo, alquil éter sulfatos, sarcosinatos, sulfoacetatos, sulfosuccinatos, cocoamfocarboxi glicinato, sales de ésteres de acilo superiores de ácido isetiónico, sales de derivados acil superiores de taurina o metiltaurina, poli fenol éter sulfatos, derivados acil superiores de glicina y metilglicina, alquil aril poliéter alcoholes, sales de imadazolinio de ácidos  
45 dicarboxílicos alquil superior sustituido, tanicos, naftosulfonatos, monocloroacéticos antraflavinicos, hipúricos, antranílicos, naftoicos, ftálicos, sales de ácido carboxílico, ácidos acrílicos, fosfatos, alquilamina etoxilatos, etilenodiamina alcoxilatos, betainas, sulfobetainas, e imidazolinas.

También se pueden emplear como agentes tensoactivos el lauril sulfato, laurileter sulfato, cocamidopropilbetaina, poliglicósidos de alquilo, y óxidos de amina. Los óxidos de amina pueden ser etoxilados y/o propoxilados. Un óxido de amina específico incluye, pero no se limita a, óxidos de amina alquilo di(hidroxi alquilo inferior), óxidos de amina alquilamidopropil di(alquilo inferior), óxidos de amina alquilo di(alquilo inferior), y/o óxidos de alquilmorfolina, en donde el grupo alquilo tiene de 5-25 carbonos y puede ser ramificado, no ramificado, saturado, y/o insaturado. Ejemplos no-limitantes de óxidos de amina incluyen, pero no se limitan a, óxido de laurildimetilamina.

55 Los agentes tensoactivos también pueden incluir alcoholes etoxilados que tienen un grupo alquilo preferiblemente con 6-22 carbonos; el grupo alquilo es preferiblemente lineal pero podría ser ramificado. Adicionalmente, los grupos de carbono pueden ser saturados o insaturados. Los alcoholes etoxilados apropiados incluyen los agentes tensoactivos de la serie SURFONIC L por Huntsman. Los agentes fluorotensoactivos también se pueden utilizar

como el agente tensoactivo. Un agente fluorotensoactivo apropiado es un agente fluorotensoactivo no-iónico etoxilado. Los agentes fluorotensoactivos no-iónicos etoxilados apropiados incluyen los agentes tensoactivos ZONYL por DuPont.

Los agentes tensoactivos catiónicos son, en particular, sales de alquilamonio de fórmula



Donde X<sup>-</sup> representa un haluro, iones CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un radical arilo o bencilo, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilo o bencilo o un óxido de etileno y/u óxido de propileno condensado (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>O)<sub>y</sub>-H, donde x y y oscilan de 0 a 30 y nunca son simultáneamente cero, tal como bromuro de cetiltrimetilamonio.

10 Otros Ejemplos incluyen compuestos de alquil amonio cuaternario que contienen al menos dos cadenas de alquilo unidas al nitrógeno que tienen al menos 16 átomos de carbono tales como cloruro de diestearildiamonio y ditallow cloruro de diamonio; aminas de alquilo grasas C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>, amidoalquilaminas y amidoalcanolaminas, y sus sales; aminas etoxiladas; óxidos de amina; e imidazolina.

15 El agente tensoactivo es parcial o completamente soluble en agua. Cuando se emplea, el agente tensoactivo comprende al menos 0.001% y preferiblemente 0.01-10.0% de la composición de limpieza. La cantidad de agente tensoactivo puede exceder el 10.0%, cuando la composición de limpieza se formula en forma de concentrado. Preferiblemente, el contenido de agente tensoactivo es 0.1-2.0%.

20 Un agente antimicrobiano también se puede incluir en la composición de limpieza. Ejemplos no-limitantes de compuestos cuaternarios útiles que funcionan como agentes antimicrobianos incluyen cloruros de benzalconio y/o cloruros de benzalconio sustituidos, sales de amonio cuaternario di cadena corta (alquilo C<sub>1-4</sub> y/o hidroxialquilo) di alquilo (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>), N-(3-cloroalil) cloruros de hexaminio, cloruro de bencetonio, cloruro de metilbencetonio, y cloruro de cetilpiridinio. Los compuestos cuaternarios útiles como activos antimicrobianos catiónicos, preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste de cloruros de dialquildimetil amonio, cloruros de alquildimetilbencilamonio, cloruros de dialquilmetilbencilamonio, y mezclas de estos. Activos antimicrobianos de biguanida incluyendo, pero no se limitan a polihexametileno biguanida clorhidrato, p-clorofenil biguanida; 4-clorobenzhidril biguanida, hexidina halogenada tal como, pero no se limita a, clorhexidina (1,1'-hexametileno-bis-5-(4-clorofenil biguanida) y sus sales son especialmente preferidas. Las concentraciones típicas para efectividad biocida de estos compuestos cuaternarios, especialmente en las composiciones de agente tensoactivo bajo preferidas en este documento, oscilan de 0.001% a 0.8% y preferiblemente de 0.005% a 0.3% de la composición utilizada. Los intervalos del porcentaje en peso varían para la biguanida y/o los compuestos cuat en la composición de limpieza se seleccionan para desinfectar, sanitizar, y/o esterilizar un hogar y superficies industriales más comunes.

35 Biocidas no-cuaternarios también son útiles en las presentes composiciones. Tales biocidas pueden incluir, pero no se limitan a, alcoholes, peróxidos, ácido bórico y boratos, hidrocarburos clorinados, organometálicos, compuestos de liberación de halógeno, compuestos de mercurio, sales metálicas, aceite de pino, compuestos de azufre orgánico, compuestos de yodo, nitrato de plata, compuestos de fosfato cuaternario, y fenólicos.

Los agentes antimicrobianos preferidos también incluyen ácidos orgánicos, tales como, ácidos acético, láctico, sulfámico y glicólico.

40 La composición de limpieza puede incluir un constructor de detergente, que aumenta la efectividad del agente tensoactivo. El constructor de detergente también puede funcionar como un suavizante y/o agente secuestrante y regulador en la composición de limpieza. Una variedad del constructor de detergentes se pueden utilizar e incluyen, pero no se limitan a, compuestos fosfato-silicato, zeolitas, metal alcalino, amonio y poliacetatos de amonio sustituido, sales trialcalinas de ácido nitrilotriacético, carboxilatos, policarboxilatos, carbonatos, bicarbonatos, polifosfatos, aminopolicarboxilatos, polihidroxisulfonatos, y derivados de almidón.

45 Los constructores de detergentes también pueden incluir poliacetatos y policarboxilatos. Los compuestos poliacetato y policarboxilato incluyen, pero no se limitan a, sodio, potasio, litio, amonio, y sales de amonio sustituido de ácido etilendiamina tetraacético, ácido etilendiamina triacético, ácido etilendiamina tetrapropiónico, ácido dietilenetriamina pentaacético, ácido nitrilotriacético, ácido oxidisuccinico, ácido iminodisuccinico, ácido melítico, ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico y copolímeros, ácidos benceno policarboxílicos, ácido glucónico, ácido sulfámico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácidos fosfónico orgánicos, ácido acético, y ácido cítrico. Estos constructores de detergentes también pueden existir ya sea parcial o totalmente en la forma de ión hidrógeno.

El agente constructor puede incluir sales de sodio y/o potasio de EDTA y sales de amonio sustituido. Las sales de amonio sustituido incluyen, pero no se limitan a, sales de amonio de metilamina, dimetilamina, butilamina,

butilenodiamina, propilamina, trietilamina, trimetilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, ácido etilenodiamina tetraacético y propanolamina.

Agentes reguladores y ajustadores de pH tales como ácidos y bases, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, sales de ácidos orgánicos, ácidos minerales, metal alcalino y alcalino térreo de silicato, metasilicato, polisilicato, borato, carbonato, carbamato, fosfato, polifosfato, pirofosfatos, trifosfatos, tetrafosfatos, amonio, hidróxido, monoetanolamina, monopropanolamina, dietanolamina, dipropanolamina, trietanolamina, y 2-amino-2metilpropanol. Los agentes reguladores preferidos para las composiciones de esta invención son materiales que contienen nitrógeno. Algunos Ejemplos son aminoácidos tales como lisina o aminas de alcohol inferior como mono-, di-, y tri-etanolamina. Otros agentes reguladores que contienen nitrógeno preferidos son tri(hidroximetil) amino metano (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CNH<sub>3</sub> (TRIS), 2-amino-2-etilo-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanol, disodio glutamato, N-metil dietanolamida, 2-dimetilamino-2-metilpropanol (DMAMP), 1,3-bis(metilamina)-ciclohexano, 1,3-diamino-propanol N,N'-tetra-metil-1,3-diamino-2-propanol, N,N-bis(2-hidroxietil)glicina (bicina) y N-tris(hidroximetil)metil glicina (tricina). Otras soluciones reguladoras apropiadas incluyen carbamato de amonio, ácido cítrico, ácido acético. También cualquiera de las mezclas anteriores es aceptable. Solución reguladora inorgánica/fuentes de alcalinidad útiles incluyen amonio, los carbonatos de metal alcalino y fosfatos de metal alcalino, por ejemplo, carbonato de sodio, polifosfato de sodio. Para solución reguladora adicional ver McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, North American Edition, 1997, McCutcheon Division, MC Publishing Company Kirk and WO 95/07971.

Cuando se emplea, el constructor de detergente comprende al menos 0.001% y 0.01-5.0% de la composición de limpieza. La cantidad del constructor de detergente puede exceder 5% cuando la composición de limpieza se formula como un concentrado. Preferiblemente, el contenido del constructor de detergente es 0.01-2%.

Las composiciones de limpieza para eliminar sedimentos de jabón y depósitos de cal, pueden por ejemplo incluir un ácido y de esta manera tendrán un pH inferior a 7, en algunas modalidades inferior a 4 y en algunas modalidades inferior a 3. Los ácidos para ser utilizados tienen que ser lo suficientemente fuertes para reducir al pH deseado. Pueden ser orgánicos o inorgánicos, o una mezcla de estos.

Representativos de los diferentes ácidos orgánicos están el ácido cítrico, ácido láctico, ácido maleico, ácido málico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y mezcla de estos. Representativos de los diferentes ácidos inorgánicos que se pueden utilizar son el ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y las mezclas de estos.

Las composiciones de limpieza o las composiciones apropiadas para utilizar sobre superficies no-porosas duras tales como vidrio o espejos y efectivas para la aplicación una película anti niebla sobre la superficie no-porosa, por ejemplo también pueden incluir las sustancias básicas. De esta manera la composición tendrá un pH superior a 7, en algunas modalidades superior a 8 o 9, y en algunos casos tan alto como 10 y más.

Las bases apropiadas incluyen hidróxidos de sodio, potasio, litio, y amonio y aminas. También se contemplan las alcanolaminas, tales como dietanolisopropanolamina y diglicoldiisopropanolamina.

Sorprendentemente el presente terpolímero cuando se incorpora en ya sea una composición de limpieza básica, ácida o neutra no precipita completamente de la composición. Cuando el terpolímero se adiciona a la composición de limpieza o se formula como un agente anti-niebla de una cantidad efectiva, el terpolímero permanece disperso o disuelto dentro de la formulación, preferiblemente formando soluciones claras.

La composición de limpieza puede incluir adyuvantes adicionales. Los adyuvantes incluyen, pero no se limitan a, fragancias o perfumes, quelantes, solventes, constructores, ácidos, bases, ceras, tintes y/o colorantes, materiales solubilizantes, estabilizantes, espesantes, antiespumantes, hidrótrofos, lociones y/o aceites minerales, enzimas, agentes blanqueadores, modificadores del punto de turbidez, conservantes, y otros polímeros. Las ceras, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, cera de carnauba, cera de abejas, esperma de ballena, candelilla, parafina, lanolina, goma laca, esparto, ouricuri, cera de polietileno, cera de naftalina clorinada, petrolatum, cera de microcristalina, cera de ceresina, cera de ozoquerita, y/o rezowax. Los materiales solubilizantes, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, hidrótrofos (por ejemplo, sales solubles en agua de ácidos orgánicos bajo peso molecular tales como las sales de sodio y/o potasio de ácido xileno sulfónico). Los ácidos, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, ácidos hidroxilos orgánicos, ácidos cítricos, ácido cetó. Espesantes, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, ácido poliacrílico, goma xantana, carbonato de calcio, óxido de aluminio, alginatos, goma guar, metilo, etilo, arcillas, y/o propilhidroxixelulosas. Antiespumantes, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, siliconas, aminosiliconas, mezclas de silicona, y/o mezclas de silicona/hidrocarburo. Lociones, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, aclorofeno y/o lanolina. Las enzimas, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, lipasas y proteasas, y/o hidrótrofos tales como sulfonatos de xileno y/o sulfonatos de tolueno. Agentes blanqueadores, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, perácidos, fuentes de hipohalito, peróxido de hidrógeno, y/o fuentes de peróxido de hidrógeno.

Conservantes, cuando se utilizan, incluyen, pero no se limitan a, antimoho o bacteriostático, metil, etil y propil parabenos, ácidos orgánicos de cadena corta (por ejemplo ácidos acético, láctico y/o glicólico), compuestos bisguanidina (por ejemplo Dantogard and Dantogard Plus both from Lonza, Inc. and/or Glydant) y/o alcoholes de cadena corta (por ejemplo etanol y/o IPA).

5 El antimoho o bacteriostático incluye, pero no se limita a, antimohos (incluyendo compuestos no-isotiazolona) incluyen Kathon GC, un 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, KATHON ICP, un 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, y una mezcla de estos, y KATHON 886, un 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, todos disponibles de Rohm and Haas Company; BRONOPOL, un 2-bromo-2-nitropropano 1,3 diol, de Boots Company Ltd., PROXEL CRL, un propil-p-hidroxibenzoato, de ICI PLC; NIPASOL M, un o-fenil-fenol, Na.sup.+ sal, de Nipa Laboratories Ltd., DOWICIDE A, un 1,2-Benzisotiazolin-3-ona, de Dow Chemical Co., e IRGASAN DP 200, un 2,4,4'-tricloro-2-hidroxidifenileter, de Ciba Corp.

15 La composición de limpieza de la presente invención se puede utilizar independientemente de o en conjunto con un material absorbente y/o adsorbente. Por ejemplo, la composición de limpieza se puede formular para ser utilizada en conjunto con un toallita de limpieza, esponja (celulosa, sintética, etc.), papel de cocina, servilleta, paño, toalla, trapo, fregona, rasqueta, y/o otros dispositivos de limpieza incluyendo un material absorbente y/o adsorbente.

20 La toallita de limpieza se puede hacer de un material no tejido tal como materiales no tejidos, de lámina fibrosa o de materiales de soplado en fusión, coformado, tendido al aire, no tejido, de fibra húmeda, velo cardado ligado, y/o materiales hidroenredados (también conocidos como hidroenmarañadas). La toallita de limpieza también se puede fabricar de materiales tejidos tales como fibras de algodón, mezclas de algodón/nylon y/o otros textiles. La toallita de limpieza también puede incluir pulpa de madera, una mezcla de pulpa de madera, y/o fibras sintéticas, por ejemplo, polímeros de poliéster, rayón, nylon, polipropileno, polietileno, y/o celulosa.

25 Cuando la formulación de limpieza se incorpora en un material absorbente, la composición de limpieza puede incluir una cantidad efectiva de un agente de liberación para aumentar la cantidad de polímero liberado de la toallita de limpieza sobre una superficie. El agente de liberación es preferiblemente una especie iónica diseñada para competir con el polímero por sitios sobre la toallita de limpieza causando con ello el aumento de liberación del polímero de la toallita de limpieza durante el uso de la toallita de limpieza. El agente de liberación puede incluir una sal. Una variedad de diferentes sales se puede utilizar tal como, pero no se limitan a, sales monovalentes, sales divalentes, sales orgánicas.

30 Durante el procedimiento de limpieza, el polímero en la formulación se adsorbe sobre la superficie, formando una delgada película invisible, que permanece después de que la superficie se limpia. Tras la posterior suciedad, la película causa que cualquier nueva capa de suciedad sea retirada fácilmente de la superficie. De esta manera, el polímero de esta invención da como resultado una eliminación más fácil de la suciedad y un secado más rápido, y también puede evitar que la suciedad se adhiera a una superficie.

35 La composición de limpieza que contiene el polímero puede tener cualquier forma que permita un tratamiento apropiado de la superficie dura que necesita ser limpiada. Esta podría incluir líquidos vertibles o pulverizables, líquidos que se pueden diluir, cremas o pastas, aerosoles, líquidos que se pre-aplican en un producto de limpieza, un concentrado, un gel, productos sólidos o secos que primero deben ser combinados con agua.

40 De esta manera el limpiador de superficie dura que contiene el polímero inventivo puede ser en la forma de un líquido vertible o pulverizable, líquido que se puede diluir, crema o pasta, aerosol, líquidos que se pre-aplican en un producto de limpieza, un concentrado, un gel, productos sólidos o secos que primero deben ser combinados con agua.

Los materiales también pueden ser útiles en cualquier otra aplicación, en donde la modificación hidrofílica de superficie se requiere para proveer un efecto útil.

## EJEMPLOS

### 45 Ejemplo 1

Un reactor de un litro se purga con nitrógeno. Se adicionan al reactor cargas iniciales de 15.5 g de solución de DADMAC (65.9%), 1.34 g de solución de acrilamida (50.7%), 0.04 g de solución de ácido acrílico (99%), 1.5 g de solución de NaEDTA (10%) y 270.0 g de agua desionizada. Se ajusta el pH de la mezcla de reacción a aproximadamente 4.0 +/- 0.2 con solución de HCl (5%).

50 Los reactivos se agitan a 210 rpm y se calientan a 100°C. Una alimentación del monómero se prepara a partir de 6.7 g de solución de DADMAC (65.9%), 109.17 g de solución de acrilamida (50.7 %), 3.25 g de solución de ácido acrílico (99%) y 22.33 g de solución de metilenobisacrilamida (0.10%). 5 ml de la alimentación del monómero inicialmente se

5 carga a la mezcla de reacción. El iniciador (persulfato de amonio, 0.2 g en 20 ml de agua) se introduce a una velocidad de 0.11 ml/min mientras que la alimentación del monómero restante se alimenta durante 60 min. El pH se ajusta a aproximadamente 4.0 +/- 0.2 con solución de NaOH. Después de la terminación de la alimentación del monómero, el recipiente que contiene la alimentación del monómero se aclara con 10 ml de agua desionizada y se cargó al reactor. La alimentación del iniciador se continúa a la misma velocidad hasta que se completa. El lote se mantuvo a 100°C, durante otras 0.5 horas.

10 Una alimentación de post-tratamiento de metabisulfito de sodio (1 % en peso de solución acuosa, 2.6 ml) se adiciona a una velocidad de 0.3 ml/min hasta completar. El lote se mantiene a 100°C por otras 0.5 h, seguido por la adición de 50 ml de agua desionizada vía la alimentación de post-tratamiento al reactor. El reactor se enfría y el producto se descarga.

Se produce, un terpolímero de acrilamida/dialildimetilamonio/ácido acrílico (75.6/20/4.4 % en peso respectivo al contenido de monómero). El terpolímero lleva un exceso de carga positiva, es decir la relación molar de DADMAC con el ácido acrílico es mayor que 1.

#### Síntesis de Terpolímeros Adicionales

15 Los Ejemplos 2 - 8 y 3 se preparan como en el Ejemplo 1, excepto que se varían las relaciones del monómero.

Terpolímero	ACM	DADMAC	AA	Mw, k	Carga (meq/g sólido)
Ejemplo 1	75.6	20	4.4	100	0.18
Ejemplo 2	75	20	5		-0.05
Ejemplo 3	87.8	10	2.2		0.42
Ejemplo 4	63.4	30	6.6	212	0.25
Ejemplo 5	69.5	25	5.5	220	0.23
Ejemplo 6	70.6	25	4.4	175	0.37
Ejemplo 7	65.6	30	4.4	201	1.42
Ejemplo 8	76.7	20	3.3	187	0.39
Commercial <sup>1</sup>					-11.15
ACM=acrilamida DADMAC=cloruro de dialildimetilamonio AA- Ácido Acrílico 1. El terpolímero comercial es Mirapol Surf-S210® disponible de Rhodia.					

#### EJEMPLOS DE APLICACIÓN

Compatibilidad del Terpolímero con Composiciones de Limpieza de Superficies Ácidas

##### Ejemplo 1

20 (AAm/DADMAC/AA, 75.6/20/4.4 en peso) y el terpolímero comercial se adicionan a varias formulaciones de limpieza ácidas diferentes a un nivel de 0.5% de polímero activo. La apariencia de las formulaciones resultantes (con polímero) se registra a continuación en la Tabla 1. El terpolímero comercial es incompatible con la mayoría de las formulaciones de limpieza ácidas.

Tabla 1-Terpolímero en Formulaciones Ácidas

Formulación de limpieza Ácida	pH	Apariencia sin Polímero	Apariencia con Ejemplo 1	Apariencia con terpolímero Comercial
Limpiador de Baño Lysol	1.5	Claro, Incoloro	Claro	Empañado
Limpiador para Todos los Propósitos 4-en-1 Lysol	3.0	Claro, Azul	Claro	Empañado
Comet	3.1	Claro, Incoloro	Claro	Empañado
1% de ácido láctico/1% de Tomadol 91-8 (etoxilato de alcohol)	2.5	Claro, Incoloro	Claro	Empañado
Scrub Free	0.8	Claro, Incoloro	Claro	Claro
Prueba de Repelencia de Suciedad de Sedimentos de Jabón - Procedimiento General				

## Preparación de Suciedad de Sedimentos de Jabón

5 Una solución de oleato de potasio al 4.0% y de estearato de sodio al 0.5% se prepara en 300 ml de agua desionizada. La solución se agita con un mínimo de calor hasta que el oleato de potasio se disuelve completamente. 150 ml de solución de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  al 2.5% en agua desionizada se adicionan provocando un precipitado de color blanco. La mezcla se agita brevemente, a continuación 0.36 g de azul de metileno se adicionan a los 450 ml de solución. La solución se agita hasta que esté bien mezclada y se filtra a través de un embudo con frita de vidrio. El producto sólido se aclara hasta que el licor madre se convierte en un color azul cielo o aproximadamente 3 veces. El sólido húmedo se transfiere a otro vaso de precipitado al cual se le adicionan aproximadamente 110 ml de agua desionizada. La mezcla se agita con un agitador mecánico hasta que la suspensión alcanza una consistencia uniforme. [La solución de suspensión se almacena en un refrigerador cuando no esté en uso].

## Procedimiento de Aclarado completo de la Suciedad

15 2 ml de solución de polímero al 0.5% en una formulación de limpieza se coloca en un papel de cocina de 2-pulgadas cuadrada. El papel de cocina a continuación se limpia arriba y abajo sobre una media de un azulejo de color blanco de 10 cm x 10 cm (Home Depot) durante 30 segundos. El lado sin tratar se limpia con una formulación sin polímero utilizando el mismo método de aplicación. A continuación, el azulejo se deja secar durante 10 minutos, y se toman las mediciones de ángulo de contacto. Luego se aplican 0.3 - 0.4 g de sedimentos de jabón, con una brocha frotando la suciedad sobre la superficie del azulejo utilizando movimientos muy cortos. Los azulejos se secan al aire durante una hora sobre la mesa de trabajo.

25 Los azulejos sucios a continuación se colocan sobre un aspersor de flujo de agua desionizada (velocidad de flujo de 30 mL/seg) durante dos minutos manteniendo los azulejos en un ángulo de 45 grados para la corriente de agua. La corriente de agua se dirige al centro del azulejo de manera que el patrón de aspersión golpeó a ambos lados del azulejo en cantidades iguales. Después de retirar la corriente de agua, los azulejos se secan al aire y se evalúan visualmente.

## Ejemplo 2

(AAm/DADMAC/AA, 75/20/5) y Ejemplo 3 (AAm/DADMAC/AA, 87.8/10/2.2) se disuelven en Limpiador de Baño Lysol (Reckitt Benckiser) a 0.5% de activo en peso. Una prueba de eliminación de suciedad de sedimentos de jabón se realiza como se describe anteriormente. Los resultados se registran a continuación en la Tabla 2:

30

Tabla 2- Resultados de Eliminación de Sedimentos de jabón a pH 1.5

Tratamiento de la Superficie	Suciedad remanente después de la Limpieza
Limpiador de Baño Lysol (pH = 1.5)	100%
Limpiador de Baño Lysol + 0.5% de polímero del Ejemplo 2	20%
Limpiador de Baño Lysol + 0.5% de polímero del Ejemplo 3	0%

5 Los polímeros del Ejemplo 1 y del Ejemplo 3 se disuelven en Limpiador para todos los Propósitos 4 en 1 Lysol (Reckitt Benckiser) a 0.5% del activo en peso. Una prueba de eliminación de suciedad de sedimentos de jabón se realiza como se describe anteriormente. Los resultados se registran a continuación en la Tabla 3:

Tabla 3- Eliminación de Sedimentos de jabón Resultados at pH 3.0

Tratamiento de la Superficie	Suciedad remanente después de la Limpieza
APC 4-en-1 Lysol (pH = 3.0)	100%
APC 4-en-1 Lysol + 0.5% de polímero del Ejemplo 2	0%
APC 4-en-1 Lysol + 0.5% de polímero del Ejemplo 3	0%

10 El polímero del Ejemplo 2 se disuelve en Limpiador de Baño Scrub Free (Church and Dwight) a 0.5% de activo en peso. Una prueba de eliminación de suciedad de sedimentos de jabón se realiza como se describe anteriormente. Los resultados se registran a continuación en la Tabla 4:

Tabla 4- Resultados de Eliminación de Sedimentos de jabón a pH 0.8

Tratamiento de la Superficie	Suciedad remanente después de la Limpieza
Limpiador de Baño Scrub Free (pH = 0.8)	100%
Limpiador de Baño Lysol + 0.5% del polímero (AAm/DADMAC/AA, 75/20/5)	0%

15 El polímero del Ejemplo 3, se disuelve en Limpiador de Baño Comet (Prestige Brands) a 0.5% de activo en peso. Una prueba de eliminación de suciedad de sedimentos de jabón se realiza como se describe anteriormente. Los resultados se registran a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5- Eliminación de Sedimentos de jabón a pH=3.1

Tratamiento de la Superficie	Suciedad remanente después de la Limpieza
Limpiador de Baño Comet (pH = 3.1)	100%
Limpiador de Baño Comet + 0.5% de polímero del Ejemplo 3	0%

Método de Prueba Anti-niebla

El procedimiento general para el protocolo de la prueba anti-niebla se describe a continuación. La etapa de aclarado d) es opcional:

Los portaobjetos para microscopio de vidrio Fisherbrand (75 x 50 x 1 mm) se pre-lavan con jabón y agua y se enjuagan con agua desionizada para eliminar potenciales residuos.

- 5 a) El portaobjetos de vidrio se divide en dos porciones: el lado izquierdo se cubre con solución de formulación que contiene polímero como lado tratado; el lado derecho se cubre con formulación sola y se denomina como lado sin tratar.
- 10 b) 2ml de Solución de 0.5% de formulación con polímero se coloca en un papel de cocina de 2-pulgadas cuadradas. El papel de cocina a continuación se limpia arriba y abajo sobre la superficie durante 30 segundos para hacer las cubiertas. El lado sin tratar se limpia con formulación pura utilizando el mismo método de aplicación.
- c) La superficie de vidrio se aclara durante 15 segundos con agua desionizada de lado sin tratar para el lado tratado para eliminar la formulación extra.
- d) Una vez que la superficie de vidrio se seca, el ángulo de contacto se mide.
- 15 e) El portaobjetos de vidrio se coloca en la parte superior de un vaso de precipitado que contiene 50 ml de agua desionizada a 70°C de agua por aproximadamente 15 segundos. El comportamiento del vapor de agua se observa cómo se condensa sobre la superficie del portaobjetos. El lado tratado permanece claro si la muestra tiene buen efecto anti-niebla, mientras que el lado sin tratar forma una pesada niebla de condensación.
- 20 f) El efecto anti-niebla se clasifica en una escala 1 - 5 de acuerdo con el grado de empañamiento sobre la superficie de vidrio. Las muestras con una puntuación anti-niebla de "5" forman una película de agua uniforme sobre la superficie de vidrio que provee una superficie transparente.

#### Evaluación Anti-niebla en Limpiador de Cristales Windex

Los polímeros del Ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 8 y MIRAPOL S21 0 se disuelven en Windex Original Limpiador de Cristales (SC Johnson) a 0.5% de activo material dando lugar a una solución clara. La prueba anti-niebla se lleva a cabo como se describe anteriormente sin agua de aclarado, y los resultados se presentan a continuación en la Tabla 6.

25

Tabla 6 - Efecto Anti-niebla en Limpiador de Cristales

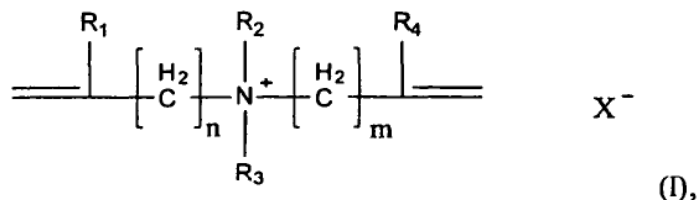
Tratamiento de la Superficie	Efecto Anti-niebla
Limpiador de Cristales Windex (pH = 10.5)	0
Limpiador de Cristales Windex + 0.5% de polímero del Ejemplo 2	5
Limpiador de Cristales Windex + 0.5% de polímero del Ejemplo 3	5
Limpiador de Cristales Windex + 0.5% de polímero del Ejemplo 4	2.25
Limpiador de Cristales Windex + 0.5% de polímero del Ejemplo 5	4
Limpiador de Cristales Windex + 0.5% de polímero del Ejemplo 6	3
Limpiador de Cristales Windex + 0.5% de polímero del Ejemplo 8	2.25
Muestra Comercial <sup>1</sup>	1.25
<sup>1</sup> MIRAPOL S210.	



## REIVINDICACIONES

1. Una composición de limpieza de superficie dura, que comprende un terpolímero formado de al menos un monómero que tiene la siguiente estructura (I):

a)



5

en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> independientemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado:

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente representan un grupo alquilo, hidroxialquilo o amino alquilo en el cual el grupo alquilo es un cadena C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificada;

10 n y m independientemente representan números enteros entre 1 y 3;

X<sup>-</sup> representa un contraión;

b) al menos un monómero hidrofílico portador de una función de naturaleza ácida que es copolimerizable con a) y capaz de ionizar en el medio de aplicación,

15 c) al menos un compuesto de monómero hidrofílico que contiene insaturación etilénica y de carga neutra, portador de uno o más grupos hidrofílicos, que es copolimerizable con a) y b); y

d) un agente reticulante que es el monómero de adición divinílico y que se adiciona de 20 a 10.000 ppm del contenido total de monómero del terpolímero

en donde el monómero c) representa al menos 60% en peso, basándose en el peso total del terpolímero formado, y

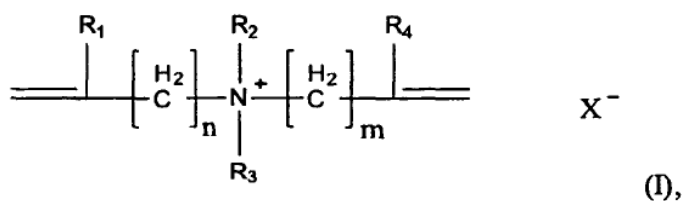
20 en donde la relación molar del monómero a) con el monómero b) es opcionalmente mayor que la resultante en un terpolímero con un exceso de carga catiónica.

2. La composición de limpieza de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la incorporación molar total de monómero a) es al menos 10% mayor que la incorporación molar del monómero b) en el terpolímero formado .

25 3. La composición de limpieza de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el peso molecular promedio del terpolímero oscila de 10,000 a 10,000,000 uma, según se determina por GPC estándar utilizando columnas de polietileno glicol.

4. Una película preventiva de niebla, en donde la película está presente sobre un sustrato no-poroso y la composición de la película comprende un terpolímero formado de al menos un monómero que tiene la siguiente estructura (I):

a)



30

en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> independientemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente representan un grupo alquilo, hidroxialquilo o amino alquilo en el cual el grupo alquilo es una cadena C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;

5 n y m independientemente representan números enteros entre 1 y 3;

X- representa un contraión;

b) al menos un monómero hidrofílico portador de una función de naturaleza ácida que es copolimerizable con a) y capaz de ionizar en el medio de aplicación,

10 c) al menos un compuesto de monómero hidrofílico que contiene insaturación etilénica y de carga neutra, portador de uno o más grupos hidrofílicos, que es copolimerizable con a) y b); y

d) un agente reticulante que es un monómero de adición divinílico y que se adiciona de 20 a 10.000 ppm del contenido total de monómero del terpolímero

en donde el monómero c) representa al menos 60% en peso basándose en el peso total del terpolímero formado, y

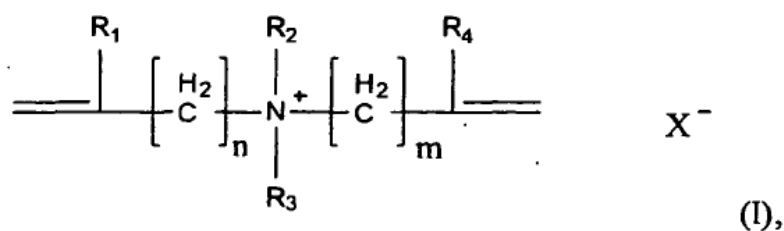
15 en donde la relación molar del monómero a) con el monómero b), es opcionalmente mayor que la resultante en un terpolímero con un exceso de carga catiónica.

5. Una película de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el monómero c) representa al menos 70 % en peso del peso total del terpolímero formado y la incorporación molar total del monómero a) es al menos 10 % en peso mayor que la incorporación molar del monómero b) en el terpolímero formado .

20 6. Una película de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el peso molecular promedio del terpolímero oscila de 100,000 a 10,000,000 uma, según se determina por GCP estándar utilizando columnas de polietileno.

7. Un método de limpieza de una superficie dura, que comprende la aplicación de una composición de limpieza a una superficie dura y el aclarado de la composición de limpieza de la superficie, en donde la composición de limpieza comprende un terpolímero formado de al menos un monómero que tiene la siguiente estructura (I):

a)



25

en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> independientemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente representan un grupo alquilo, hidroxialquilo o amino alquilo en el cual el grupo alquilo es una cadena C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;

30 n y m independientemente representan números enteros entre 1 y 3;

X- representa un contraión;

b) al menos un monómero hidrofílico portador de una función de naturaleza ácida que es copolimerizable con a) y capaz de ionizar en el medio de aplicación,

c) al menos un compuesto de monómero hidrofílico que contiene insaturación etilénica y de carga neutra, portador de uno o más grupos hidrofílicos, que es copolimerizable con a) y b); y

5 d) un agente reticulante que es un monómero de adición divinílico y que se adiciona a 20 a 10,000 ppm del contenido total de monómero del terpolímero, en donde el monómero c) representa al menos 60% en peso basándose en el peso total del terpolímero formado y la relación molar del monómero a) con el monómero b), es opcionalmente mayor que la resultante en un terpolímero con un exceso de carga catiónica.

10 **8.** El limpiador de superficie dura de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el limpiador de superficie dura está en la forma de un líquido vertible o pulverizable, líquido que se puede diluir, crema o pasta, aerosol, líquidos que se pre-aplican en un producto de limpieza, concentrado, gel, productos sólidos o secos que primero deben ser combinados con agua.