



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 413**

51 Int. Cl.:
C08F 20/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05823845 .2**

96 Fecha de presentación : **28.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1828269**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Polímeros catiónicos modificados hidrofóbicamente y su uso como auxiliares de limpieza.**

30 Prioridad: **07.12.2004 US 635195 P**
26.05.2005 US 685235 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.06.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Song, Zhiqiang;**
Jaynes, Bingham Scott;
Mao, Jianwen y
Preuss, Andrea

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 360 413 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

Polímeros catiónicos modificados hidrofóbicamente y su uso como auxiliares de limpieza

5 La presente invención se relaciona con la preparación de polímeros modificados hidrofóbicamente que contienen grupos catiónicos particularmente aquellos derivados de cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC) y estructuras similares, y métodos de uso de tales polímeros en formulaciones de limpieza para superficies duras los cuales dan propiedades mejoradas de remoción de suciedad, con resistencia a la subsecuente suciedad y manchado, e inhibición de crecimiento bacteriano en las superficies tratadas con dichos polímeros.

10 Hay una fuerte necesidad de los consumidores para que los productos de limpieza sean efectivos en la remoción de suciedades difíciles de las superficies duras en el hogar. Estas suciedades pueden incluir residuos de jabón, manchado de aguas duras, orín, suelos grasos, lodo, suciedades de cocina y manchas de baño, entre muchos otros.

Además, hay una fuerte necesidad por productos que suministren beneficios antimicrobianos, esto es, sustancias que exhiban una pronunciada acción antimicrobiana, especialmente contra bacterias patogénicas gram-positivas y gram-negativas y también contra levaduras y mohos. Tales antimicrobianos pueden ser usados, para hacer antibacteriano un material de superficie y para desinfectar superficies duras antes del uso.

15 Es importante que los productos antimicrobianos usados en productos de consumo sean aceptables toxicológicamente y no causen irritación ni sensibilidad a la piel. También necesitan ser amigables con el ambiente y fácilmente biodegradables después del uso. Hay también una alta preocupación porque los antimicrobianos usados en el exterminio o control del crecimiento microbiano no induzcan resistencia de los microbios a los antibióticos.

20 Un intento para generar más limpiadores efectivos ha sido la incorporación de un polímero en el producto que puede modificar la superficie del sustrato durante el proceso de limpieza por adsorción a la superficie. La suciedad que es subsecuentemente depositada sobre la superficie es más fácil de retirar debido a las propiedades modificadas de la superficie. El mecanismo actual para potenciar la remoción de la suciedad se cree generalmente que resulta de, ya sea: 1) adhesión de la suciedad reducida debido a las propiedades de la superficie modificada; 2) un mecanismo de tipo de película de sacrificio en donde la suciedad es lavada con la película; o 3) incremento de la absorción del agua sobre la superficie la cual impide que la suciedad se seque y hace que sea más fácil de eliminar. También podrían estar presentes otros mecanismos.

30 La solicitud de patente Europea 467,472 A2 divulga el uso de polímeros de metacrilato de alquil amonio cuaternizado y co-polímeros de los mismos para modificar superficies duras y hacer más fáciles los beneficios de la limpieza. La patente U.S. 6, 025,314 describe una composición auxiliar de enjuague en lavado de platos que comprende un polímero de acrilamida alquil amonio o co-polímero que proporciona propiedades mejoradas de remoción de suciedades proteináceas.

La patente US 6, 644,218 proporciona una composición de limpieza de superficies duras que contiene un surfactante zwitteriónico y un co-polímero de cloruro de dialil dimetil amonio/acrilamida/ácido acrílico.

35 La publicación de la solicitud de la patente US 2003/0203825 describe un método de reducción o prevención de redeposición de suciedad en un lavador automático que usa una composición limpiadora o de enjuague que también contiene copolímeros de cloruro de dialil dimetil amonio/ acrilamida/ácido acrílico.

40 La WO 03/070866 reivindica un detergente antiincrustante para superficies duras que comprende un polímero con unidades de monómeros que consiste de diversos materiales catiónicos, preferiblemente cloruro de dialil dimetil amonio. La publicación de la solicitud de la patente US 2003/0216281 describe una composición de un limpiador líquido para superficies duras que comprende un co-polímero que tiene tanto un monómero catiónico y un grupo hidrófilo ya sea aniónico o sin carga.

45 La WO 04/056888 describe que la síntesis de co-polímeros de cloruro de dialil dimetil amonio con monómeros hidrófobos y su uso como aditivos en lavandería para prevenir el sangrado de los colorantes y/o la transferencia de los colorantes de los textiles. Hay especulaciones que dice que los co-polímeros podrían también encontrar uso en formulaciones que son utilizadas para tratar superficies duras en el hogar o por otro lado interiores para prevenir el manchado, por ejemplo en platos en aplicaciones en lavavajillas, pero esto no está ejemplificado.

La U.S.4, 835,234 divulga un terpolímero que contiene cloruro de dialil dimetil amonio, octiacrilamida hidrófoba no iónica, y acrilamida como monómeros.

50 Ninguna de estas publicaciones describe el uso de un co-polímero de dialil dimetil amonio, con co-monómeros hidrófobos para uso en aplicaciones de limpieza de superficies duras como se describió aquí. Sin embargo, se ha

encontrado que tales materiales tienen una habilidad única para enlazarse a una superficie dura modificada debido a su combinación de carga catiónica y propiedades hidrófobas. Estas propiedades suministran propiedades de remoción de suciedad únicas para formulaciones de limpieza cuando se incorporan en la misma.

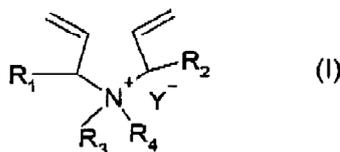
5 Un objeto de la invención es suministrar formulaciones de limpieza para superficies duras que contienen polímeros modificados en su hidrofobicidad que contiene grupos catiónicos, particularmente estructuras DADMAC. Otro objeto es suministrar métodos para el uso de tales polímeros en formulaciones de limpieza de superficies duras que da propiedades mejoradas de remoción de suciedad así como resistencia a la suciedad y al manchado. Ejemplo de tales superficies incluye baldosas de cerámicas, piedra, vidrio, cemento, concreto, ladrillos, argamasa. (Por ejemplo paredes, mármol y mampostería, contracubiertas de piedra, mármol o plástico y madera, laminados y otros tipos de
10 pisos hechos de materiales orgánicos e inorgánicos.

Los polímeros que tienen tanto grupos hidrófobos como catiónicos se cree que son capaces de potenciar la afinidad del polímero a los sustratos por sí mismo mejorando el comportamiento de la modificación de la superficie y subsecuentemente el comportamiento de la eliminación de la suciedad, al mismo tiempo, estos polímeros poseen razonable solubilidad en agua/dispersabilidad así que pueden ser rápidamente incorporados en las formulaciones
15 líquidas de limpieza para las superficies duras.

Otro objeto de esta invención es suministrar productos de limpieza o sustancias que puedan ayudar a prevenir el crecimiento y multiplicación de microorganismos y/o de formulaciones de biopelículas, resultando esto último frecuentemente de la acumulación de grandes cantidades de microorganismos que no pueden ser controlados por el uso de sustancias antimicrobianas comunes, sobre sustratos de interés para los seres humanos. Puede preverse que tales películas biorresistentes podrían ser materiales poliméricos, tales que las sustancias poliméricas podrían suministrar propiedades antimicrobianas deseables para el sustrato creando una película microbiorresistente sobre el sustrato. El modo de acción de tal efecto podría ser el resultado de la creación de una superficie que es hostil a la unión, adhesión, crecimiento, acumulación y proliferación de microorganismos de interés, en vez de la inhibición convencionalmente escrita, exterminación, eliminación, por ejemplo bacteriostática o defectos bactericidas se logra mediante sustancias antimicrobiales convencionales. La película polimérica podría también poseer riesgos mínimos en términos de biopenetración de sustratos biológicos tal como piel, uñas, y cabello, y también en términos de ecotoxicidad al ambiente, lo cual es a menudo un resultado de indeseable eficacia antimicrobiana de las sustancias de objeto contra microorganismos encontrados en ambientes acuáticos. Adicionalmente, puede ser previsto que tales sustancias poliméricas podrían ser superiores en términos de su liberación limitada de cualquier sustancia nociva por lo tanto tales sustancias, aquí escritas como agentes antimicrobianos débiles controladores de microorganismos, serían de interés significativo para muchas aplicaciones así como para provisión de soluciones amigables ambientalmente.

La presente invención se dirige hacia la protección de superficies duras y composiciones de limpieza, las cuales contienen compuestos poliméricos que comprenden un esqueleto principal que consiste de al menos los siguientes componentes monoméricos:
35

(I) de 20 a 99.9% en peso, preferiblemente 50% a 99% en peso, de al menos un monómero catiónico de acuerdo con la fórmula (I)



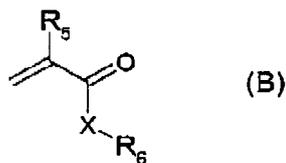
en donde R_1 y R_2 son independientemente un de otro, hidrógeno C₁-C₄ alquilo;

40 R_3 y R_4 son independiente uno de otro, hidrógeno o alquilo, hidroxialquilo, carboxilo alquilo, carboxiamida alquilo o alcoxialquilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono;

Y representa un anión, y

(II) 0.1 a 80 % en peso de un monómero no iónico insaturado que polimeriza la presencia de un iniciador;

y el cual está representado por la fórmula (B)



en donde,

R₅ es H o CH₃,

5 R₆ is C₁-C₁₂alquilo, C₁-C₁₂alcoxi, C₁-C₆ alquilofenilo que puede ser sustituido de una a tres veces por C₁-C₁₂alquilo or C₁-C₁₂alcoxi, C₁-C₆alquilofenilo interrumpido una o más veces por oxígeno

en donde el grupo fenilo puede ser sustituido de una a tres veces por C₁-C₁₂alquilo, C₁-C₁₂alcoxi

o C₁-C₆alquilhidroxi;

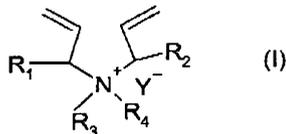
X es un radical divalente seleccionado de -O-, -NH- y -NR-, y R es C₁-C₆alquilo, y

R es C₁-C₆alquilo y opcionalmente un agente de entrecruzamiento en una cantidad entre 0 a 10 % en peso.

10 La presente invención también se dirige a un método para la limpieza de superficies duras y protección a partir de subsecuente contaminación de suciedad bacteriana, el cual comprende poner en contacto una superficie con una cantidad de limpiador efectiva de una formulación de limpieza de superficie dura que contiene un compuesto polimérico de acuerdo a la fórmula (I) como se definió anteriormente.

15 Los polímeros útiles en la presente invención que tienen tanto grupos hidrófobos y catiónicos pueden ser producidos, en la presencia de un activador, a partir de una mezcla de polimerización que comprende

(I) de 20 a 99.9 % preferiblemente 50 a 99%, y especialmente 80 a 96% en peso, de al menos un monómero catiónico de acuerdo a la fórmula (I)



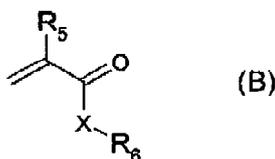
Donde

20 R₁ y R₂ son independientemente uno de otro, hidrógeno C₁-C₄alquilo;

R₃ y R₄ son independiente uno de otro, hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, carboxil alquilo, carboxiamida alquilo o alcoxialquilo grupos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono

y Y⁻ representa un anión

25 (II) De 0.1 a 80%, preferiblemente de 1 a 50%, y especialmente de 4 a 20% en peso, de un monómero hidrofóbico insaturado no iónico que polimeriza en la presencia del iniciador, y el cual está representado por la fórmula (B)



En donde

R₅ es H o CH₃,

R₆ is C₁-C₁₂alquilo, C₁-C₁₂alcoxi, C₁-6alquilfenilo que puede ser sustituido una a tres veces por C₁-C₁₂alquilo or C₁-C₁₂alcoxi, C₁-C₆alquilofenilo interrumpido una o más veces por oxígeno

5 en donde el grupo fenilo puede ser sustituido de una a tres veces por C₁-C₁₂alquilo, C₁-12alcoxi o C₁-C₆alquilhidroxi ; X es un radical divalente seleccionado de -O-, -NH- y -NR-, y

R is C₁-C₆alquilo, y opcionalmente un agente de entrecruzamiento en una cantidad entre 0 a 10%, preferiblemente de 0 to 2% en peso. Algunos de tales compuestos son conocidos de WO 2004/056888 A2.

10 El monómero hidrófobo (II) tiene un valor para la solubilidad en agua de preferiblemente menos de aproximadamente 50g/100g de agua, y más preferiblemente menos de 5g/100g de agua a temperatura ambiente y a un pH de 7.

Ejemplos de los monómeros catiónicos preferidos (I) incluye cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC), bromuro de dialildimetil amonio , sulfato de dialildimetil amonio, fosfato de dialildimetil amonio, cloruro de dimetilalildimetil amonio, cloruro de dietilalil dimetil amonio , cloruro de dialil di(beta-hidroxietyl) amonio ,y cloruro de dialil di(beta-etoxietil) amonio.

15 El monómero catiónico más preferido es DADMAC. Preferiblemente la mezcla de polimerización comprende de 50% a 99% en peso, especialmente 80 a 98% en peso de al menos un monómero catiónico de acuerdo a la fórmula (I).

Ejemplos de los monómeros hidrófobos (II) incluyen, sin limitación, compuestos basados en vinilos seleccionados y (met)acrilato, y otros compuestos insaturados tales como(met) acrilonitrilo y ésteres de ácidos polifuncionales insaturados.

20 Ejemplos de compuestos de vinilos apropiados para monómeros (II) incluye, pero no se limita a, estireno, ésteres de ácidos carboxílicos de C₂ a C₁₈, tales como acetato de vinilo y butirato de vinilo; ácidos carboxílicos de N-vinilamidas de C₂ a C₁₈, tal como N-vinil acetamida, y similares.

Los compuestos basados en (met)acrílicos apropiados como monómeros (II) incluye, pero no se limita a, los ésteres de ácido (met)acrílico y amidas de ácido metacrílico.

25 Ésteres de ácido (met)acrílico o (met)acrilatos que comprenden alquilo (met)acrilatos de cadena larga y corta tal como metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, butil (met)acrilato, amil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, t-butil (met)acrilato, pentil (met)acrilato, isoamil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, heptil (met)acrilato, octil (met)acrilato, isooctil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, nonil (met)acrilato, decil (met)acrilato, isodecil (met)acrilato, undecil (met)acrilato, dodecil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, octadecil (met)acrilato, y estearil (met)acrilato; alcoxilalquilo (met)acrilatos, particularmente y C₁-C₄alcoxi C₁-C₄alquilo (met)acrilatos tal como butoxietil acrilato y etoxietoxietil acrilato; ariloxialquilo (met)acrilatos, particularmente ariloxi C₁-C₄alquilo (met)acrilatos, tal como fenoxietil acrilato (e.g., Agefiex®, Ciba Specialty Chemicals Corp.); acrilatos aromáticos mono y policíclicos o no aromáticos tales como ciclohexil acrilato, bencil acrilato, dicitopentadiene acrilato, dicitopentanil acrilato, triclododecanil acrilato, bornil acrilato, isobornil acrilato (e.g., Ageflex® IBOA, Ciba Specialty Chemicals Corp.), tetrahidrofurfuril acrilato (e.g., SR285, Sartomer Company, Inc.), caprolactona acrilato (e.g. SR495, Sartomer Company, Inc.), y acrilolmorfolina; (met)acrilatos basados en alcohol tales como glicol monoacrilato, polipropilen glicol monoacrilato, metoxietilen glicol acrilato, metoxipolipropilen glicol acrilato, metoxipolietilen glicol acrilato, etoxidietilen glicol acrilato, y diversos alcoxilados alquilofenol acrilatos tal como (4) nonilfenol acrilato etoxilado (e.g., Photomer 4003, Henkel Corp.); y ésteres de ácidos polifuncionales insaturados, tales como ésteres del ácido maleico y ésteres del ácido fumárico.

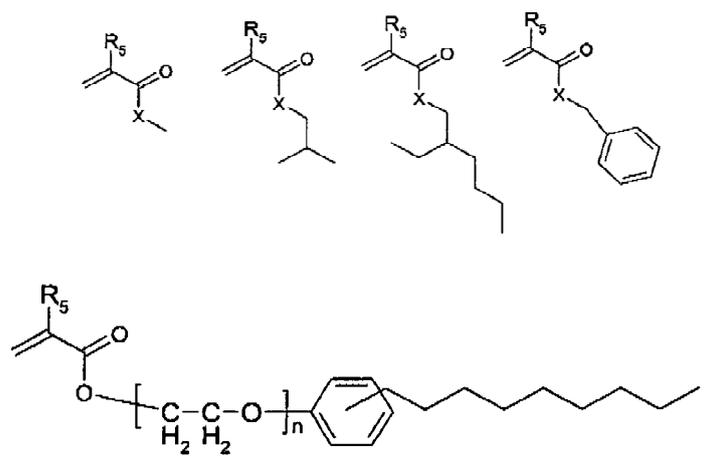
30

35

40

45 Con respecto a los alquil acrilatos de cadena larga y corta alistados arriba, un alquil acrilato de cadena corta es un grupo alquilo con 6 o menos carbonos y un alquil acrilato de cadena larga es un grupo alquilo con 7 o más carbonos. Los monómeros más apropiados son ya sea disponible comercialmente o sintetizados rápidamente usando esquemas de reacción conocidas en la técnica. Por ejemplo, la mayoría de los monómeros listados anteriormente pueden ser sinterizados haciendo reaccionar un alcohol apropiado o amida con una ácido acrílico o cloruro de acrililo.

Ejemplos específicos de compuestos preferidos para el uso como monómeros (II) son ejemplificados por



Donde R_5 y X son definidos anteriormente y N es un numero de 1 a 5, preferiblemente 2 ó 3.

5 La mezcla de polimerización de manera adicional opcionalmente contiene reactivos, el cual es una agente de entrecruzamiento, en una cantidad entre 0 a 10% en peso, ejemplos preferidos de agentes de entrecruzamiento apropiados incluyen metilen bisacrilamida, pentaeritritol, di-, tri- y tetra-acrilato, divinilbenceno, polietilen glicol diacrilato y bisfenol A diacrilato.”

10 Más generalmente, agentes de entrecruzamiento apropiado son monómeros insaturados etilénicamente polifuncionales. Tales incluyen, sin limitación, diacrilatos de bisfenol alcoxilado tal como diacrilato de bisfenol A etoxilado con etoxilación de 2 o mayor, preferiblemente en el rango de 2 aproximadamente 30 (por ejemplo e.g. SR349 y SR601 disponible en Sartomer Company Inc; (West Chester, Pa.) y Photomer 4025 y Photomer 4028, disponible en Henkel Corp., Ambler, Pa., y bisfenol A diacrilato propoxilado con un grado de propoxilación de 2 o mayor, variando preferiblemente desde 2 a aproximadamente 30; trimetilolpropano poliácrlatos con y sin alcoxilación tal como trimetilolpropano triacrilato etoxilado con etoxilación de 3 o mayor, variando preferiblemente desde 3 a aproximadamente 30 (e.g., Photomer 4149, Henkel Corp., y SR499, Sartomer Company, Inc.), trimetilolpropano triacrilato propoxilado con propoxilación de 3 o mayor, variando preferiblemente desde 3 a 30 (e.g., Photomer 4072, Henkel Corp. y SR492, Sartomer), y ditrimetilolpropano tetraacrilato (e.g., Photomer 4355, Henkel Corp.); alcoxilated gliceril triacrilatos tales como gliceril triacrilato propoxilado con propoxilación 3 o mayor (e.g., Photomer 4096, Henkel Corp. y SR9020, Sartomer); pentaeritritol poliácrlatos con o sin alcoxilación, tal como pentaeritritol tetraacrilato (e.g., SR295, disponible en Sartomer Company, Inc. (West Chester, Pa.)), pentaeritritol tetraacrilato etoxilado (e.g., SR494, Sartomer Company, Inc.), y dipentaeritritol pentaacrilato (e.g., Photomer 4399, Henkel Corp., y SR399, Sartomer Company, Inc.); isocianurato poliácrlatos formados haciendo reaccionar un isocianurato funcional apropiado con un ácido acrílico o un cloruro de acrililo, tal como tris-(2-hidroxietyl) isocianurato triacrilato (e.g., SR368, Sartomer Company, Inc.) y tris-(2-hidroxietyl)isocianurato diacrilato; polioli poliácrlatos con o sin alcoxilación tal como triclodecano dimetanol diacrilato (e.g., CD406, Sartomer Company, Inc.) y polietilen glicol diacrilato etoxilado con etoxilación de 2 o mayor, variando preferiblemente desde aproximadamente 2 a 30; hidroxil acrilatos formados por adición de acrilato a bisfenol A diglicidiléter y similares (e.g., Photomer 3016, Henkel Corp.); y poliácrlatos aromáticos o no aromáticos cíclicos de anillo individual o multiple tal como dicitlopentadieno diacrilato y dicitlopentano diacrilato.

30 La preparación de los polímeros de la invención puede ser llevada a cabo usando varias técnicas de polimerización tal como solución, emulsión, microemulsión, emulsión inversa, y/o polimerización a granel, así como otras tecnologías que son conocidas por los expertos en la técnica. La polimerización puede ser llevada a cabo obviamente con o sin varios iniciadores de diversas concentraciones. Los co- o ter-polímeros pueden también ser preparados de tal forma que la arquitectura de los polímeros es al azar, bloque, alternativo, núcleo-cubierta, con o sin el uso de reguladores de polimerización tal como éteres de nitroxilo u otros tipos de radicales de nitroxilo.

40 El método preferido para hacer los polímeros de la invención es por polimerización acuosa usando un iniciador soluble en agua. Ejemplos de los iniciadores apropiados incluyen persulfatos tales como persulfato de amonio (APS); peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, t-butil hidroperóxido, t-butil peroxi pivalato, azo iniciadores tal como 2, 2'- azobis (2-amidinopropano) dihidrocloruro, 4,4'- azobis-4 ácidos cianoaléxico y 2,2' azobisisobutironitrilo; y sistemas iniciadores redox tal como t-butil hidroperóxido/Fe (II) y un persulfato de amonio/bisulfito. La polimerización de la solución acuosa usando persulfato de amonio (APS) es el método preferido para los polímeros que tienen los monómeros DADMAC catiónico preferido. La cantidad del iniciador de radical libre usado en el proceso de polimerización depende de la concentración de monómero total y del tipo de monómero usado y puede

variar de aproximadamente de 0.2 a aproximadamente 5.0% en peso de la carga de monómero total para alcanzar más del 99% de la conversión del monómero total.

5 El monómero hidrófobo (II) disuelve al menos en parte, en la fase acuosa y copolimeriza con el monómero catiónico preferido DADMAC para formar un polímero que tiene tanto grupos catiónicos e hidrófobos. Cuando el monómero hidrófobo (II) es adicionado al sistema de polimerización en una cantidad mayor que su solubilidad en agua, la cantidad en exceso puede formar una segunda fase de finas gotitas si se suministra la agitación adecuada. Sin pretender que estén enlazadas a este mecanismo de polimerización, las gotitas de monómero (II) pueden servir como un reservorio de monómero para suministrar el monómero (II) a la fase acuosa.

10 Cuando se usa un iniciador soluble en agua, se inicia la copolimerización del monómero (I) y la porción disuelta del monómero hidrófobo (II) en la fase acuosa. El polímero modificado hidrofóticamente así formado puede o no ser soluble en agua dependiendo de su hidrofobicidad o solubilidad en agua y la concentración del monómero (II) usado. El polímero resultante puede poseer propiedades surfactantes y puede presentarse en un estado coloidal que da la apariencia de translucencia.

15 La cantidad requerida de monómero (II) puede ser adicionado todo al comienzo, en incrementos, o adicionado por alimentación continua al reactor. La alimentación continua del monómero hidrófobo (II) al medio de la reacción acuosa puede tener la desventaja de producir co-polímeros modificados hidrofóticamente con menos formación de homopolímeros de grandes segmentos homopoliméricos.

20 Se prefiere llevar a cabo la polimerización en la ausencia de oxígeno. El oxígeno puede ser eliminado del medio de reacción por aplicación de vacío con agitación o por purga con un gas inerte tal como nitrógeno o argón. La polimerización puede ser ejecutada bajo un manto de gas inerte.

El peso molecular de los polímeros que están siendo preparados puede variar de miles a millones. Por ejemplo, tienen un peso molecular promedio en el rango de 1000 a 5 millones de Daltons medidos por GPC.

25 Los polímeros pueden aparecer en varias formas, por ejemplo en soluciones, dispersiones, suspensiones, gránulos, polvos, perlas, bloques, etc. en el caso de formas líquidas tales como soluciones, dispersiones, suspensiones, etc. La fase líquida puede ser acuosa y/o no acuosa tal como aceite de soja, ésteres y aceites minerales.

30 Los polímeros usados en la presente invención pueden ser incorporados en cualquier tipo de formulación de limpieza es conocida por los expertos en la técnica. El polímero puede estar presente en la formulación de limpieza en una cantidad que varía de 0.01% a 20%, o preferiblemente de 0.05% y más preferiblemente de 0.1% a 2% en peso. La formulación de limpieza puede también contener agua, surfactantes, solventes, enlazantes, espesantes, colorantes, perfumes, sales, hidrotropos, biocidas, fungicidas, y similares. La formulación de limpieza puede también contener otros tipos de polímeros eliminadores de suciedad, colorantes, preservativos, antimicrobiales, abrillantadores ópticos, absorbedores de luz ultravioleta, otros agentes manejadores de luz, agentes de ionización, agentes antiespumantes, enzimas, agentes blanqueadores, catalizadores de oxidación, zeolitas, y/o agentes supresores de olor que incluyen pero se no limitan a ciclodextrinas y derivados de los mismos, o mezclas de las mismas.

Los surfactantes usados en las formulaciones de limpiadores de superficie son típicamente solubles en agua o dispersables en agua. Los surfactantes son bien conocidos en la técnica.

40 Los surfactantes usados en la presente invención pueden ser seleccionados de uno o más surfactantes, los cuales pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o agentes zwitteriónicos de superficie activa. Los más preferidos en esta invención son los surfactantes catiónicos y no iónicos, porque la naturaleza catiónica del polímero puede ser incompatible con algunos surfactantes aniónicos.

Los surfactantes no iónicos que pueden ser usados en la presente invención incluyen pero no se limitan a alcoholes alcoxilados, que incluyen alcoholes etoxilados y propoxilados, así como alquil fenoles etoxilados y propoxilados. Otras clases incluyen ésteres grasos de sorbitan y ácidos grasos de alcoholes insaturados.

45 Otras clases de surfactantes no iónicos incluyen alcoxipolisacáridos como se divulga en la patente US No 4, 565,647, la cual tiene un grupo hidrófobo que contienen aproximadamente de 6 a 30 átomos de carbono, de manera preferible aproximadamente de 10 a 16 átomos de carbono así como polisacáridos, tal como poliglicósido con grupos hidrofílicos.

50 Otra clase de surfactantes apropiados comprenden ciertos surfactantes catiónicos monoalquilo de cadena larga para uso en composiciones de limpiadores de superficie dura de acuerdo a la invención. Los surfactantes catiónicos de este tipo incluyen sales de amonio cuaternarias de fórmula general $R_{10}R_{20}R_{30}R_{40}N^+ X^-$ donde los grupos R son cadenas de hidrocarburos largas o cortas, típicamente grupos alquilo, hidroxialquilo o etoxilados, y X es un contraión

(por ejemplo, compuestos en la cual R_{10} es un grupo alquilo de C_8-C_{22} , preferiblemente un grupo alquilo de C_8-C_{10} o $C_{12}-C_{14}$, R_{20} es un grupo metilo y R_{30} y R_{40} los cuales podrían ser iguales o diferentes son grupos metilo o hidroxietilo); y ésteres catiónicos (por ejemplo ésteres de colina). X es preferiblemente un contraión de haluro por ejemplo cloruro o bromuro.

5 La formulación de limpieza puede ser aplicada como un aspersión lista para usar, líquida o pasta, directamente sobre la superficie, la cual es entonces frotada usando una toalla de papel, esponja, paño, mopa u otro implemento de frotamiento apropiado. Alternativamente la composición puede ser aplicada primero al implemento de frotamiento y luego a la superficie. La composición puede también ser suministrada en una forma diluida que es un sólido o líquido concentrado que puede ser diluido con agua para llegar a la composición de limpieza final. Por ejemplo puede estar en la forma de una formulación en polvo o granular, o una tableta, en bolsa o saquito.

15 La composición puede ser adicionada al frotador o paño, ya sea reusable o desechable, el cual es usado entonces para tratar la superficie por frotamiento. La composición es absorbida sobre el limpión o paño, esto es, el limpión o paño se impregna con la composición de limpieza acuosa. Tal limpión puede ser construido de fibras sintéticas o naturales, por ejemplo celulósica, poliéster, poliolefina, fibras tejidas o no tejidas, o cualquier otro material o combinación de materiales apropiados para hacer un paño de frotamiento así como es conocido por los expertos en la técnica. Tales paños de frotamiento son construidos típicamente de materiales no tejidos. La poliolefina es por ejemplo polipropileno o copolímeros de polipropileno o mezclas. Celulósica significa con base en celulosa.

La composición que contiene el polímero en una formulación de limpieza típicamente dará un pH de 3 a 12 preferiblemente de 4 a 11.

20 La invención adicionalmente se relaciona con un método de limpieza de superficie dura, la cual comprende una superficie en contacto con una cantidad efectiva de una formulación de limpieza de acuerdo a la invención. Dichos métodos de limpieza de superficies duras dan propiedades de eliminación de suciedad mejorada así como resistencia a la ensuciamiento, al manchado y a la contaminación bacteriana.

25 En uno de tales métodos, la formulación de limpieza de acuerdo a la invención es asperjada en una superficie dura sucia. La superficie humedecida es entonces limpiada por frotamiento usando una toalla de papel u otras herramientas de aplicación apropiada. Estos procesos de limpieza inicial causarán que el polímero de la invención se deposite en la superficie dura, formando una película invisible. Después de reensuciar subsecuentemente la superficie, la suciedad será más fácilmente removida entonces en este caso en donde la formulación de limpieza de acuerdo a la invención no fue usada en el paso de limpieza inicial. Las superficies pueden también permanecer más limpia durante más tiempo que una superficie no tratada porque se le confieren propiedades de limpieza más fácil por la formulación de limpieza de acuerdo con la invención, la cual tenderá a evitar que las suciedad se adhiera a la superficie en general. Tal superficie tratada será también resistente al crecimiento de bacterias en comparación con una superficie similar que no haya sido tratada con la composición de polímero.

35 En un método alternativo de aplicación, la formulación de limpieza de la invención puede ser aplicada a una superficie de limpieza como un paso de tratamiento, haciendo que el polímero se adhiera a la superficie como una película invisible. La superficie será también resistente a la suciedad y a la contaminación bacteriana, y será más fácil de limpiar en pasos subsecuentes, comparada con una superficie similar que no sea tratada con la composición de limpieza de esta invención. Así esta invención adicionalmente se relaciona con un método de tratamiento de superficies duras por ello resistente al ensuciamiento y una facilidad mejorada de eliminación de suciedad subsecuente, el cual comprende poner en contacto dicha superficie dura con una cantidad efectiva de una formulación de acuerdo con la invención.

45 Los ejemplos siguientes describen ciertas realizaciones de esta invención, pero la invención no se limita a ello. Debe ser entendido que pueden hacerse numerosos cambios para la divulgación de las realizaciones en concordancia con las presentes divulgaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Estos ejemplos por lo tanto no pretenden limitar el alcance de la invención. En vez de ello, el alcance de la invención será determinado sólo por las reivindicaciones anexas y sus equivalentes. En estos ejemplos todas las partes dadas son por peso al menos que se indique otra cosa.

50 Una descripción total de la inhibición de la biopelícula y los métodos de prueba de la antiadhesión se presenta abajo en los ejemplos 7 y 8 pueden ser encontrados Bechert T. et al, Nature Medicine (2000), Vol. 6, No. 9, páginas 1053-6.

Ejemplo 1

Un reactor de un litro equipado con un condensador, un termostato una entrada de nitrógeno y un agitador superior se carga con 453.8 g de 66% de monómero DADMAC, 15.8 g de metacrilato de metilo (MMA), 57.40 g de agua desionizada y 0.15 g de 20% de solución de Na_4EDTA . La mezcla de polimerización se purga con nitrógeno y se

calienta con agitación a una temperatura de 90°C. En una solución acuosa que contiene 5.1g de persulfato de amonio (APS) se alimenta lentamente al reactor durante 190 minutos. La temperatura de reacción se permite elevar por encima de 100°C y luego se mantiene una temperatura de reflujo (de 100 a 110°C) durante el periodo de alimentación de APS, después de la alimentación APS, la temperatura de reacción se disminuye y se mantiene a 95°C por aproximadamente 30 minutos. Luego se adiciona una solución acuosa que contiene 5.6 g de metabisulfito de sodio (MBS) durante 30 minutos. El contenido del reactor se mantiene a 95°C por otro 30 minutos para completar la polimerización (por encima de 99% de conversión) la solución del polímero se diluye con suficiente agua a aproximadamente 35% de sólidos y se enfría a temperatura ambiente. La conversión del monómero total se mide por encima de 99.5%. El producto final tiene una viscosidad Brookfield de 23,400 cps a 25°C (usando un aspa Brookfield LV4 a 12 rpms) y 33.7 % de polímeros sólidos.

Ejemplo 2

Un reactor de un litro equipado con un condensador, un termómetro, una entrada de nitrógeno y un agitador superior se carga con 453.8 g de 66% de monómero DADMAC, 15.8 g de acrilato de nonilfenol etoxilado (ENPA), 57.4.0 g de agua ionizada y 0.15 g de 20% de solución de Na₄EDTA. La mezcla de polimerización se purga con nitrógeno y se calienta con agitación a una temperatura de 90°C. Una solución acuosa que contiene 5.1g de persulfato de amonio (APS) se alimenta lentamente al reactor durante 90 minutos. La temperatura de reacción se deja elevar hasta 100°C y luego se mantiene a una temperatura de reflujo (de 100 a 110°C) durante el periodo de alimentación de APS; después de la alimentación de APS, la temperatura de reacción es disminuida y mantenida a 95°C por aproximadamente 30 minutos. Luego se agrega una solución acuosa que contiene 5.6 g de metabisulfito de sodio para complementar la polimerización (por encima de 99% de conversión). La solución de polímero se diluye con suficiente agua hasta aproximadamente 35% de sólidos y enfriada a temperatura ambiente. La conversión de monómero total se mide por encima de 99.5% el producto final tiene una viscosidad Brookfield de 15,700 cps a 25°C (usando un aspa Brookfield LV4 a 12 rpms) y 33.7% de polímeros sólidos.

Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra la adición de monómero hidrófobo (II) por alimentación continua. El procedimiento de polimerización es el mismo del ejemplo 1 excepto que la cantidad de 15.8 g de metacrilato de metilo es alimentada al reactor durante aproximadamente 45 minutos desde el momento en que se inicia la alimentación del iniciador APS. La solución de polímero se diluye con suficiente agua a aproximadamente 35% de sólidos enfriada a temperatura ambiente. La conversión del monómero total se mide para estar por encima de 99.5%. El producto final tiene una viscosidad Brookfield de 19,500 cps a 25°C (usando un aspa Brookfield LV4 a 12 rpms) y 35% de polímeros sólidos. El producto de polímero final es claro comparado con la apariencia de la emulsión del producto del ejemplo 1.

Todos los polímeros probados más abajo se hacen de manera similar a la preparación descrita en el ejemplo 1 y 2 al menos que se anote otra cosa.

35 Ejemplo 4: Aplicación

Para cada uno de los polímeros descrito de la tabla de más abajo se prepara una solución de 0.5% de polímero (en peso) en agua desionizada. Se adicionan 2 ml de la solución de polímero a una toalla de papel plegada; luego la toalla tratada es frotada a través de la cara de una mitad de una baldosa de cerámica de 8 pulgadas por 8 pulgadas, por un periodo de 30 segundos, dando como resultado una completa humectación de una parte de la superficie de la baldosa de cerámica. Otra mitad de la baldosa se deja sin tratar como control. La baldosa de cerámica es luego enjuagada bajo un flujo de agua desionizada por un periodo de 30 segundos; luego se deja secar al aire.

La baldosa entera es ensuciada luego con una suciedad de residuo de jabón simulada, preparada por subsecuente aspersión de dos soluciones sobre la cara de la baldosa usando un aspersor Preval. La primera solución era 2.5% de cloruro de calcio en agua desionizada y la segunda es una solución que contiene 4% de oleato de potasio, 0.6% de estearato de sodio, 0.1% de azul de metileno en agua desionizada. Después de secar al aire por 15 minutos la baldosa asperjada es colocada en un horno a 85°C por una hora.

La baldosa ensuciada fue limpiada luego usando un Gardner Washability y Wear Tester (Model D10V) provisto con dos esponjas que están humedecidas con agua desionizada y exprimidas hasta quedar apenas húmedas. Las baldosas fueron limpiadas en una operación lado a lado hasta que la suciedad es subsecuentemente retirada de al menos uno de los lados de las baldosas. La eliminación de la suciedad se califica visualmente, midiendo el porcentaje de suciedad que permanece tanto en el control como en el lado tratado con polímero de la baldosa. El porcentaje restante en el lado tratado con polímero es luego substraído del porcentaje del lado de control y la calificación es normalizada a una escala de "0" a "+++++" en donde 0 representa que no hay diferencia en la eliminación de suciedad entre el control y el lado tratado, y +++++ representa una eliminación completa de la suciedad del lado tratado y no eliminación de suciedad del lado de control.

Los resultados para los 3 polímeros de esta invención se muestran en la tabla 1 de más abajo:

Tabla 1

POLÍMERO	NÚMERO DE PUNTOS DE GARDNER	CALIFICACIÓN DE ELIMINACIÓN DE SUCIEDAD
DADMAC/metacrilato de bencilo(95/5)	1	++++
DADMAC /metacrilato de butilo(95/5)	2	++
DADMAC/metacrilato de metilo(95/5)	2	++++

Ejemplo 5: Aplicación

- 5 Se preparan soluciones de 0.5% de cada polímero en una formulación de limpieza de superficie dura típica que contiene tanto surfactantes no iónicos como catiónicos, solvente y un quelante como se describe en la tabla 2 más abajo:

Tabla 2

COMPONENTE	DESCRIPCIÓN	CANTIDAD (nivel activo)
BTC 50 NF (stepan)	Surfactante catiónico	0,2%
Tomadol 23-65 (tomah)	Surfactante no iónico	1.5%
Tomadol 91-8(tomah)	Surfactante no iónico	1.5%
Propilen glicol metil éter	Solvente	2.0%
Ácido etilendiamino tetracético, sal de tetrasodio	Quelante	0.5%
Agua desionizada	--	A 100%
Polímero liberado de la suciedad	Agente de liberación de suciedad	0.5%
Hidróxido de sodio	alcalinidad	A pH 11

- 10 Las baldosas de cerámica son tratadas una mitad con una solución de limpieza de superficie dura que contiene el polímero liberador de suciedad de la misma manera como se describe en el ejemplo 4, excepto que el lado de control es tratado con una formulación de limpieza de superficie dura sin adición de polímero.

- 15 Después de aplicar la suciedad con residuo de jabón simulado y limpiado como se describe en el ejemplo 4, las baldosas son evaluadas en cuanto a la eliminación de suciedad. La tabla 3 de más abajo resume los resultados, los cuales son ejecutados en triplicado para 3 polímeros diferentes.

Tabla 3

POLÍMERO	NÚMERO DE PUNTO DE GARDNER	CALIFICACIÓN DE ELIMINACIÓN DE SUCIEDAD
DADMAC/metacrilato de bencilo (95/5)	6	+++
	23	+++
	3	+++
DADMAC/metacrilato de butilo (95/5)	2	+++
	2	++
		+
1DADMAC/metacrilato de metilo (95/5)	2	++
	2	++
	2	
	44	+
1. Preparado como en ejemplo 3		

Ejemplo 6: Aplicación

5 Se trata una baldosa de cerámica una mitad con una solución de polímero de DADMAC/metacrilato de butilo (95/5) en una formulación de limpieza de superficie dura como se describe en el ejemplo 5. La baldosa es luego tratada con 1.5 g de una pasta de suciedad en partículas grasas simulada preparada de 39.55 g de aceite de maíz, 2.5 g de ácido oleico, 0.04 g de Aceite Azul N, y 7.9 g de arcilla de caolín pintando con una brocha. Las baldosas ensuciadas son luego colocadas en un horno de 85°C para aproximadamente 24 horas hasta que la suciedad azul se vuelva de color rosa. Después del enfriamiento, la baldosa se limpia con Gardner Washability Tester con esponjas que inicialmente son humedecidas con agua desionizada, luego con 10 mL de la formulación de limpieza descrita en el ejemplo 5 sin adicionar polímero. La prueba es calificada en la misma manera como en el ejemplo 4 y 5 (ver tabla 4 más abajo)

Tabla 4

POLÍMERO	NÚMERO DE MARCACIONES GARDNER	CALIFICACIÓN DE ELIMINACIÓN DE SUCIEDAD
DADMAC/metacrilato de butilo	25	++
(95/5)	13	+++

Ejemplo 7:

Inhibición de proliferación de biopelículas de copolímeros DADMAC .

Los polímeros DADMAC son suministrados como soluciones madre en aguas desionizadas en una concentración de prueba apropiada.

Principio de prueba:

5 Las espigas estándar (pequeños cilindros de 2mm x 8-9mm) hechos de polimetilmetacrilato (PMMA) se incuban en la solución madre de copolímero DADMAC por 20 minutos y luego se secan. Las espigas recubiertas se ponen en contacto con una suspensión del organismo de prueba para dejar que el organismo de prueba se adhiera a la superficie de la espiga. Las espigas son luego transferidas al medio de crecimiento para permitir la liberación de las células hijas en el medio de crecimiento. Las espigas son luego retiradas después de un tiempo de incubación apropiada. El crecimiento de las células hijas se sigue por monitoreo de la densidad óptica del medio de crecimiento
10 con un lector de microplacas con una unidad fotométrica normal a 578 nm.

Organismo de prueba: Staphilococcus epidermidis

Concentración de prueba: 0.5% (% peso de polímero)

Tiempo de recubrimiento: 20 min

Tiempo de secado: 30 min

15 Tiempo de contacto (células): 1 hora

Liberación de las células hijas: 24 horas

Tiempo de incubación: 48 horas

La tabla 5 da resultados para la proliferación de biopelículas en la prueba de inhibición.

20 Los resultados se expresan en número de horas para las cuales se suprime el crecimiento de los organismos de biopelícula. Un resultado de 48 horas indica que la proliferación de la biopelícula es completamente suprimido por 48 horas.

Tabla 5

POLÍMERO	REDUCCIÓN DE CRECIMIENTO (HORAS)
DADMAC/metacrilato de metilo (95/5)	48
referencia de etanol	1.0

25 **Ejemplo 8:** La inhibición de adhesión primaria y unión de células de microorganismos por copolímeros DADMAC se muestra más abajo.

Principio de prueba:

30 Las espigas estándar hechas de PMMA se incuban en soluciones madre de copolímeros por 20 minutos y luego se secan. Los pines recubiertos se ponen en contacto con una suspensión del organismo de prueba para dejar que el organismo se adhiera a la superficie de los pines por una hora. Después de lavar y transferir a una solución bloqueadora, los pines son tratados con un anticuerpo S. epidermidis durante la noche y, después de un paso de lavado adicional, con un 2º anticuerpo con una enzima unida a éste (fosfatasa alcalina) por 1 hora. Después del último paso de lavado, los pines son transferidos a una solución de sustrato de enzima y el cambio de color se observa con un lector de microplacas a 405 nm.

Organismo de prueba: Staphilococcus epidermidis

35 Concentración de prueba: 0.5%(peso % de polímero) en la solución madre.

Tiempo de recubrimiento: 20 min

Tiempo de secado: 15 min

Tiempo de contacto de las células: 1 hora

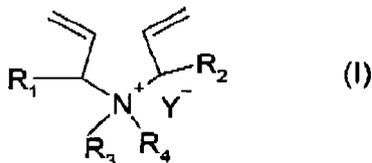
Tiempo de contacto del 1^{er} anticuerpo: 24 horas

5 Tiempo de contacto del 2^o anticuerpo: 1 hora.

REIVINDICACIONES

1. Una superficie protectora y composición de limpieza para superficies duras que contiene un compuesto polimérico que comprende un esqueleto principal que consiste de al menos los siguientes componentes monoméricos:

- 5 (I) de 20 a 99.9% en peso, de al menos un monómero catiónico de acuerdo a la fórmula (I)

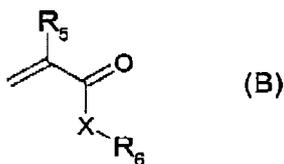


en donde R_1 y R_2 son independientemente una de otra, hidrógeno C_1 - C_4 alquilo;

R_3 y R_4 son independiente uno de otro, hidrógeno o alquilo, hidroxialquilo, carboxilo alquilo, carboxiamida alquilo o alcoxialquilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono;

- 10 Y^- representa un anión, y

(II) 0.1 a 80 % en peso de un monómero no iónico insaturado que polimeriza la presencia de un iniciador; y el cual está representado por la fórmula (B)



En donde,

- 15 R_5 es H_3 o CH_3

R_6 is C_1 - C_{12} alquilo, C_1 - C_{12} alcoxi, C_1 - C_6 alquilofenilo que puede ser sustituido de uno a tres veces con C_1 - C_{12} alquilo o C_1 - C_{12} alcoxi, C_1 - C_6 alquilofenilointerrumpido uno o más veces por oxígeno,

donde el grupo fenilo puede ser sustituido de una a tres veces por C_1 - C_{12} alquilo, C_1 - C_{12} alcoxi o C_1 - C_6 alquilhidroxi;

X es un radical divalente seleccionado de -O-, -NH- y -NR-, y R is C_1 - C_6 alquilo, y

- 20 opcionalmente un agente de entrecruzamiento en una cantidad entre 0 a 10 % en peso.

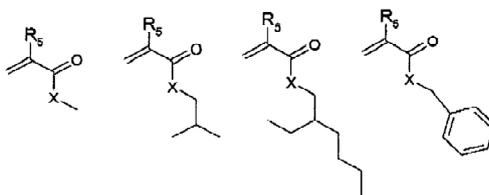
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos un monómero catiónico (I) es seleccionado del grupo que consiste de bromuro de ialildimetil amonio, sulfato de dialildimetil amonio, fosfato de dialildimetil amonio, cloruro de dimetalildimetil amonio, cloruro de dietilalil dimetil amonio, cloruro de dialil di(beta-hidroxi)etil amonio, y cloruro de dialil di(beta-etoxetil) amonio.

- 25 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos uno de los monómeros catiónicos es cloruro de dialildimetilamonio.

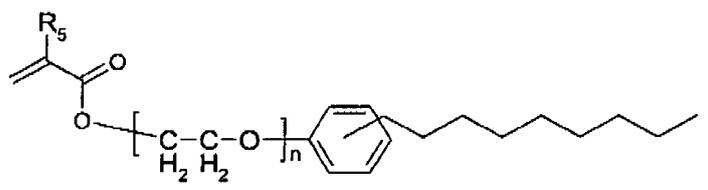
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el monómero hidrófobo (II) tiene un valor de solubilidad en agua de menos de aproximadamente 50g/100g agua a temperatura ambiente y a un pH de 7.

- 30 5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en donde al menos un monómero hidrófobo (II) es seleccionado del grupo que consiste de compuestos basados en vinilo y (met)acrilato) y (met)acrilonitrilo y ésteres de ácidos polifuncionales insaturados.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el monómero hidrófobo (II) es seleccionado del grupo que consiste de



y



5

donde R₅ es como se definió anteriormente y n es un número de 1 a 5.

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto polimérico tiene un peso molecular promedio en el rango de 1000 a 5 millones de daltons.

10 8. Un protector de superficie y composición de limpieza para superficies duras de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una cantidad efectiva de uno o más surfactantes.

9. Una composición de acuerdo con reivindicación 8, la cual está en la forma de un aerosol, líquido o pasta listos para el uso o es un concentrado sólido o líquido el cual puede ser diluido con agua para llegar a la composición final de limpieza.

10. Una composición de acuerdo con reivindicación 8, que comprende 0.001% a 50% del compuesto polimérico.

15 11. Una composición de acuerdo con reivindicación 8, que comprende adicionalmente al menos un ingrediente adicional el cual es un perfume, otro tipo de polímero liberador de suciedad, colorante, preservativo, antimicrobiano, abrillantador óptico, absorbedor de luz ultravioleta, agente de manejo de la luz, agente de ionización, agente antiespumante, enzima, agente blanqueador, catalizador de oxidación, zeolita, o un agente supresor de olor que incluye pero no se limita a la ciclodextrina y derivados de la misma, o una mezcla de los mismos.

20 12. Un frotador o paño reutilizable o desechable para limpieza o tratamiento de una superficie, en donde el frotador o paño ha absorbido en el mismo o ha adsorbido sobre el mismo una composición de acuerdo con la reivindicación 8.

13. Un método de limpieza de una superficie dura, el cual comprende poner en contacto dicha superficie con una cantidad efectiva para limpieza de una formulación de limpieza de acuerdo con la reivindicación 1.

25 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, donde la superficie es baldosa de cerámica, piedra, vidrio, cemento, concreto, ladrillo, plaster, mármol, contratopes de mampostería en piedra, mármol o plástico; y madera, plástico, laminados y otros tipos de suelos hechos de materiales orgánicos o inorgánicos.

30 15. Un método para tratamiento de una superficie dura, mediante el cual se mejoran la resistencia a la suciedad, la facilidad de eliminación subsecuente de suciedad y las propiedades antimicrobianas suministradas, el cual comprende poner en contacto dicha superficie dura con una cantidad efectiva de una composición de acuerdo con la reivindicación 8.

16. Un método de tratamiento antimicrobiano de superficies duras que comprende poner en contacto la superficie dura con una cantidad efectiva desde el punto de vista antimicrobiano del compuesto polimérico definido en la reivindicación 1.

35 17. Un método para suprimir la formación de biopelícula en superficies duras que comprende poner en contacto la superficie con una cantidad efectiva del compuesto polimérico definido en la reivindicación 1.