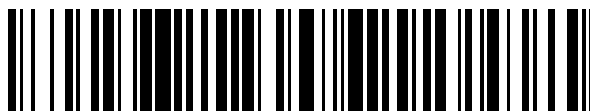


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 886**

51 Int. Cl.:

C11D 1/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09714305 .1**

96 Fecha de presentación: **09.02.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2250245**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2010**

54 Título: **AGENTE ADHESIVO PARA LA APLICACIÓN SOBRE UN OBJETO SANITARIO.**

30 Prioridad:
29.02.2008 DE 102008012092
14.10.2008 DE 102008051173

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.02.2012

73 Titular/es:
Buck-Chemie GmbH
Hertzstrasse 1
71083 Herrenberg, DE

72 Inventor/es:
LEIPOLD, Joachim;
JAESCHKE, Edgar y
FRITZ, Matthias

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 373 886 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

Agente adhesivo para la aplicación sobre un objeto sanitario

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un agente adhesivo para el sector sanitario que sirve especialmente para la aplicación en un objeto sanitario como tazas de inodoros.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Los agentes adhesivos son agentes viscosos, en general pastosos, que se aplican, por ejemplo, desde un correspondiente receptáculo directamente sobre la superficie del elemento sanitario, se adhieren allí y se consumen por efecto del lavado solo después de un número comparativamente grande de procesos de descargas de agua.

15

Tales agentes sanitarios adhesivos son conocidos en el documento WO 99/66017, los mismos comprenden agentes tensioactivos, agua, fragancias y promotores de adherencia para la limpieza y el perfumado del ambiente. Después de la aplicación directa sobre el elemento sanitario estos agentes sanitarios no se consumen hasta después de un número comparativamente grande de ciclos de descarga de agua.

20

Un desarrollo ulterior de estos agentes sanitarios adhesivos con superficies más lisas como consecuencia de la aportación de alcoholes polivalentes se revela en el documento EP 1.325.103 B1.

En el documento EP 1.318.191, se describen otros agentes sanitarios adhesivos, que comprenden como promotor de adherencia compuestos del grupo de los polímeros en bloque que incluyen oligo- o polióxido de alqueno o de los etoxilatos de arilo o etoxilatos de alquil-arilo y del documento DE 10 2004 056 554 A1 se conocen agentes sanitarios adhesivos con agentes blanqueadores.

Estos agentes sanitarios adhesivos conocidos se pueden aplicar de manera sencilla e higiénica con un dispositivo adecuado, se pegan a la superficie del elemento sanitario, conservan su forma e incluso con la acción del agua no son eliminados como un todo, sino que se disuelven completamente de modo progresivo solo al cabo de un gran número de descargas de agua.

La ventaja especial de esos agentes sanitarios adhesivos consiste en que no se requiere la provisión adicional de receptáculos como los que se conocen como "canastitas de WC", cuya utilización es percibida por el usuario, particularmente al reemplazar el agente sanitario y al limpiar el inodoro, como antihigiénica.

En el campo de los agentes de limpieza y perfumado de inodoros en forma de bloques convencionales que se colocan en el interior de la taza de los inodoros dentro de canastitas de WC, se han venido ofreciendo en los últimos años un sinnúmero de productos de múltiples fases.

Así, por ejemplo, en el documento WO 00/23558 se describen agentes con una fase de agente blanqueador adicional, en el documento EP 1.418.225 A1 se describen agentes con una fase de agente de limpieza con forma premoldeada y una fase de gel, y en el documento WO 00/58434 se describen agentes de limpieza con forma premoldeada, con una fase que comprende sales solubles en agua y sales insolubles en agua.

Tales agentes de múltiples fases pueden cumplir mejor los requerimientos del consumidor mediante la división de las diversas funciones que debe cumplir un agente de limpieza y de perfumado de inodoros, por ejemplo, una fase especial para el perfumado intensivo y una fase especial exclusivamente para la limpieza.

50

El objetivo de la presente invención es proporcionar un agente sanitario que se pueda aplicar de manera sencilla e higiénica, que tenga múltiples aplicaciones y que cumpla con los deseos del consumidor con respecto a un perfumado intensivo y una limpieza efectiva.

Además, son conocidos en el documento US-A-20060024372 los agentes antibacterianos con un alto grado de viscosidad que contienen polietilenimina, polivinilpirrolidona, un 0,1 % de polialcoxicano y alcohol, y en el documento DE-A-1 794 123 A son conocidos los adhesivos que comprenden la polietilenimina. El documento JP-A-2001270996 enseña mezclas pegajosas a base de resina adhesiva, goma y sustancias aromáticas. Este cometido se logra mediante las características de la reivindicación 1.

- Sorprendentemente se comprobó, que un agente con una viscosidad de por lo menos 30 Pa.s, medido con un viscosímetro Haake, sistema placa/placa, diámetro de placa 10 mm, con una pendiente de corte de 2.62 s^{-1} y $20 \text{ }^\circ\text{C}$, que contiene sustancias de carga del grupo de los tensioactivos, así como un promotor de adherencia, en donde dicho promotor de adherencia es seleccionado entre el grupo de los derivados de polialquileño, que comprenden
- 5 cadenas de polialquileño con grupos funcionales distribuidos al azar, de los copolímeros del grupo de los monoalquilésteres de poli/metil vinil éteres/anhídridos de ácido carboxílico, de los homopolímeros de olefinas y de los copolímeros de dos o más olefinas, siendo parcialmente oxidados o mediante moléculas de injerto, y de las polialquileniminas, también en forma alcoxilada, de las poliéter aminas (aminas alcoxiladas) y de los ácidos poliglicerol–poliéter–alquilcarboxílicos (ésteres de poligliceroles alcoxilados), no sólo se puede aplicar directamente
- 10 sobre el elemento sanitario, se adhiere a dicho elemento y no se consume hasta después de una cantidad comparativamente grande de descargas de agua, sino que como consecuencia de su adhesividad, también puede servir para la fijación de agentes en forma de bloques en la taza del inodoro. En el caso de un promotor de adherencia de los polialquileniminas, la concentración de los tensioactivos oscila entre un 7 y un 60 % en peso.
- 15 Los agentes de adherencia especiales hacen que el agente se adhiera sobre la superficie sanitaria y que otros materiales, tales como agentes en forma de bloques, por ejemplo, con sustancias activas limpiadoras o perfumadas se puedan adherir en la superficie del agente de adherencia. Estos promotores de adherencia se caracterizan además porque estos agentes, que comprenden al promotor de adherencia, se pueden consumir con las descargas de agua sin dejar residuos y porque los agentes que comprenden a estos promotores de adherencia son insensibles
- 20 a las oscilaciones en la relación de mezcla entre el promotor de adherencia y la sustancia de carga.

Mediante el agregado de sustancias de carga adecuadas se puede ajustar, por ejemplo, la viscosidad y/o la capacidad de disolución del agente y se puede lograr el perfumado o la coloración deseados de dicho agente.

- 25 Mediante el agente según la invención se abre un campo de aplicación muy amplio:

Si se usa un promotor de adherencia soluble en agua, el agente puede usarse en la taza del inodoro como adhesivo de adherencia temporaria, soluble en agua, para la fijación de agentes de limpieza en forma de bloque, por ejemplo, en forma de producto extrudido, de manera que estos agentes de limpieza no requieren dispositivos de soporte

30 especiales.

En esta aplicación del agente como “adhesivo puro”, el agente sirve como reemplazo de la canastita de WC considerada poco higiénica por el consumidor. En el agente adhesivo aplicado sobre la superficie de la taza del inodoro se pueden fijar agentes en forma de bloques que contienen sustancias activas con funcionalidades propias,

35 como los bloques de borde convencionales con una o más fases, bloques de borde con fase perfumada, pastillas de perfumado, bloques de borde con agentes blanqueadores, etc., en donde el agente adhesivo reemplaza de manera higiénica a la canastita de WC y se va disolviendo poco a poco, junto con el agente adherido a él en forma de bloque, por medio de la corriente de la descarga de agua. Por supuesto que se pueden fijar al agente adhesivo también pastillas formadas por polvos o granulados comprimidos, o también sustancias sintéticas solubles en agua o

40 insolubles en agua que contienen sustancias activas.

En esta aplicación, el agente presenta por lo menos un promotor de adherencia según la invención y un espesante. Como los promotores de adherencia según la invención son en general líquidos viscosos, es necesario el agregado de un espesante como sustancia de carga para que el agente presente la alta viscosidad deseada de por lo menos

45 30 Pa.s. Como el promotor de adherencia según la invención es soluble en agua, no es necesario con este modelo en cuestión agregar tensioactivos para aumentar la capacidad de disolución con la descarga de agua.

Por supuesto, se le pueden agregar a esta receta básica a base de promotor de adherencia y espesante otros componentes como: colorantes, fragancias, eventualmente tensioactivos, espumantes, etc.

50

En una variación del primer modelo, el agente presenta, aparte del promotor de adherencia y el espesante, un perfume, de modo que puede ser usado de manera simultánea para la fijación y para el perfumado.

En la aplicación mencionada en segundo término, el agente adhesivo presenta los promotores de adherencia según

55 la invención y, como sustancia de carga, tensioactivos, de modo que por medio de la selección adecuada del tipo y la concentración de los tensioactivos y, eventualmente, de otros agregados, el propio agente adhesivo puede asumir la función de limpieza. Gracias al efecto adhesivo es posible fijar otros agentes de sustancias activas a la taza del inodoro, por ejemplo, un agente de perfumado, una pastilla con agentes blanqueadores, una pastilla con agentes antical, un soporte publicitario, etc.

Con el agente adhesivo limpiador, el consumidor puede elegir, por ejemplo, una fragancia que se corresponda con su estado de ánimo en ese momento y adherir mediante presión la pastilla de perfumado correspondiente sobre el agente adhesivo limpiador aplicado, de modo que dicha pastilla quede bien fijada al agente adhesivo para, por ejemplo, perfumar el inodoro durante las siguientes 1 ó 2 semanas.

El agente adhesivo según la invención permite así ofrecer incluso en un mismo kit el agente adhesivo junto con una serie de pastillas de perfumado o geles de perfumado, pastillas con agentes blanqueadores, pastillas con agentes antical, pastillas de limpieza intensiva, etc. y permite al consumidor de este modo realizar un aporte individual al agente adhesivo.

Si el consumidor desea un blanqueador adicional, entonces se adhiere, por ejemplo, una pastilla de blanqueador a la superficie del agente adhesivo.

Si el consumidor desea una limpieza especialmente efectiva e intensiva del inodoro, entonces puede adherir al agente adhesivo limpiador adicionalmente una pastilla de limpieza. También es posible la formación de agentes de varias capas, compuestos por capas de adhesivo – funcionalidad – adhesivo – funcionalidad.

La diferencia con respecto a los agentes conocidos hasta ahora, descritos al comienzo, que presentan una adherencia buena y duradera sobre el elemento sanitario, radica en que en los agentes sanitarios adhesivos conocidos hasta el momento no es posible “adherir” otro agente.

Aparte del uso en el sector de la higiene de los inodoros, el agente también puede usarse como adhesivo en frío, el cual debido a los tensioactivos agregados se puede disolver con agua. El agente puede usarse como adhesivo en frío en el campo sanitario, por ejemplo, para la fijación de objetos en urinarios, pero también en lavabos o en los azulejos de las duchas, o también en cocinas, restaurantes, mataderos u otros sitios en los cuales se lava la suciedad con agua.

Mediante el uso del adhesivo en frío en sitios en los cuales se puede enjuagar luego con agua, se realiza, junto con el lavado del agente adhesivo, al mismo tiempo también una limpieza mediante los tensioactivos contenidos en el agente adhesivo.

Asimismo es posible el uso del agente según la invención en instalaciones de lavado para la limpieza de vehículos o para su aplicación en desagües o sumideros, por ejemplo, para perfumarlos temporalmente.

También se puede usar el agente según la invención como pasta que se disuelve con el lavado para el alojamiento de cebos contra insectos o para la fijación en vidrios o fachadas que se ven expuestos al agua de lluvia, de modo que el agente se va consumiendo sucesivamente.

A continuación se describen los componentes individuales del agente según la invención:

Una clase preferida de los promotores de adherencia no solubles en agua del grupo de los derivados de polialquileno comprende cadenas de polialquileno con grupos funcionales distribuidos al azar. Las cadenas de polialquileno son preferentemente cadenas de polibutadieno, poliisopropileno y polipropileno.

Los grupos funcionales distribuidos al azar en las cadenas de polialquileno son principalmente grupos reactivos, especialmente del grupo de los anhídridos, tioles, epóxidos o aminas primarias.

Se prefieren especialmente los polímeros con grupos de anhídrido del ácido maleico unidos al azar a la cadena de polibutadieno. El aducto de anhídrido del ácido maleico al 1,4-cis-polibutadieno, especialmente preferido, se puede adquirir en la empresa Degussa bajo la denominación Polyvest.

Además, se pueden usar como promotores de adherencia homopolímeros de olefinas y copolímeros de dos y más olefinas, siempre que estén parcialmente oxidados o funcionalizados adicionalmente por medio de moléculas de injerto. Entre estos compuestos se pueden mencionar, por ejemplo, los cauchos de polibutadieno, los copolímeros y polímeros de bloques de estireno-butadieno, así como también los poliisoprenos siempre que estén parcialmente oxidados o funcionalizados adicionalmente por medio de moléculas de injerto. También se pueden usar los “polímeros (de bloques) aleatorios”, los que se preparan por adición 1,3 de butadieno o isopreno al estireno o al alfa-metilestireno, los homopolímeros o copolímeros de etileno y propileno, como los terpolímeros de etileno-

propilenodieno, los copolímeros de etileno-óxido de etileno, el caucho natural y los polímeros de norborneno como el policiclopentadieno siempre que estén parcialmente oxidados o funcionalizados adicionalmente por medio de moléculas de injerto.

- 5 Igualmente se pueden usar como promotores de adherencia solubles en agua los copolímeros del grupo de los monoalquilésteres de poli/metil vinil éteres/anhidridos de ácidos carboxílicos, los que se pueden adquirir en el mercado, por ejemplo, bajo el nombre comercial Gantrez de ISP.

Otra clase preferida de los promotores de adherencia solubles en agua son las polialquileniminas, es decir, aminas poliméricas o polímeros, que contienen grupos poliiimina. La clase de las poliiiminas comprende especialmente las polialquileniminas homopoliméricas de la fórmula general $-(R-NH)_n-$ con R = alquilo o derivado de alquilo, $n = 10 - 10^5$ y reticulación bidimensional o tridimensional a través de la función del nitrógeno, dependiente del grado de alquilación o arilación del nitrógeno.

15 Una clase preferida de las polialquileniminas son las polialquileniminas esféricas poliméricas, que se basan especialmente en polietileno homopolimérico con una relación determinada entre funciones amina primaria, secundaria y terciaria. Estas polietieniminas se pueden cuaternizar con agua o ácidos, es decir, pueden formar policationes.

20 Por supuesto, las polialquileniminas pueden comprender como grupo de alquileo, aparte del grupo etileno, también grupos metileno, propileno, butileno o alquileo superior.

Las polialquileniminas se pueden adquirir, por ejemplo, de la empresa BASF bajo la marca comercial Lupasol con diferentes masas moleculares y grados de reticulación.

25 En principio, las polialquileniminas también pueden ser derivadas y/o estar presentes como polímeros catiónicos.

Las polialquileniminas son solubles en agua y en otros solventes polares.

30 Estas poliiiminas también pueden usarse en forma alcoxilada, especialmente etoxilada o propoxilada.

Como promotor de adherencia también son adecuadas las así llamadas poliéter aminas (aminas alcoxiladas), que también son solubles en agua.

35 Se trata especialmente de alquil- o arilaminas primarias y/o secundarias y/o terciarias, etoxiladas o propoxiladas. El resto alquilo o arilo puede estar ramificado, de modo que entonces se pueden formar (formalmente) di-, tri- u oligo- o poli (EO/PO)-aminas. Las poliaminas alcoxiladas forman típicas reacciones de amina con otros grupos funcionales (formación de amidas, análogos de urea, formación de iminas con carbonilos, etc.)

40 Preferentemente, las poliiiminas alcoxiladas se seleccionan del grupo de las poliéter aminas. Las poliéter aminas pueden comprender aminas primarias tri-, bi- y/o monofuncionales y como grupos poliéter, grupos de óxido de polietileno, grupos mixtos de poli(óxido de etileno/óxido de propileno) o grupos de óxido de polipropileno, en donde la hidrofilia de las poliéter aminas va disminuyendo en este orden. No obstante, es evidente que las aminas alcoxiladas también pueden presentar otros grupos poliéter, como por ejemplo, grupos de óxido de polibutileno.

45 Las poliéter aminas también pueden usarse con diaminas o poliéter aminas con aminas secundarias.

Las poliéter aminas se pueden adquirir, por ejemplo, en la empresa Huntsman, EE. UU., bajo la marca comercial Jeffamine® T-5000.

50 Las masas moleculares de las poliéter aminas pueden variar en un amplio rango. En el marco de la presente invención se usaron especialmente poliéter aminas con masas moleculares entre 500 y 5000.

Debido a la viscosidad comparativamente baja de las aminas alcoxiladas, deben agregarse a los agentes según la invención, como sustancias de carga, sustancias que aumentan la viscosidad, como por ejemplo, tensioactivos en forma de polvo, polisacáridos (harina de madera, almidón, harina), lignina, etc.

Además se pueden usar como derivados de las poliiiminas también las poliiiminas etoxiladas según la siguiente fórmula, es decir, los sistemas que se pueden obtener por etoxilación de las poliiiminas:

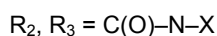


con R_1 = alquilo o derivados de alquilo;

- 5 $R_2, R_3 = (-CH_2-CH_2-O)_n-R_4$ o $(-CH_2)_3-O)_n-R_4$
 $R_4 = H, \text{ alquilo, arilo; } n = 1-100.$

También se pueden usar como derivados de las polimiinas compuestos que se pueden obtener por reacción en la función de nitrógeno, como por ejemplo, derivados de poliuretano, etc., es decir,

10



con X = copolímero, por ejemplo, poliuretano, es decir, el resto lateral cuelga nuevamente de una cadena polimérica (imina casi como copolímero de un polímero de bloque) en la fórmula (1) arriba indicada.

15

También se pueden usar según la invención ácidos poliglicerol-poliéter-alquilcarboxílicos como promotores de adherencia solubles en agua. Estos son ácidos poliéter-alquilcarboxílicos, los cuales son esterificados a través de glicerina, como por ejemplo, polietilenglicol-150-poligliceril-2-triesterato o PEG-150-digliceril-triesterato o PEG-150-tetragliceril-diestearato, prefiriéndose el PEG-150-poligliceril-2-triesterato.

20

El polímero está compuesto por un esqueleto de poliglicerilo, en el cual están fijados restos de ácidos grasos a través de cadenas de PEG flexibles.

El efecto espesante se basa presumiblemente en la interacción asociativa de los restos de ácidos grasos de PEG-150-poligliceril-2-triesteratos con las micelas de los tensioactivos en la formulación. Mediante la interacción física se podría desplegar una red tridimensional, la cual en el sistema de tensioactivos acuosos (por ejemplo, en el proceso de la descarga de agua en el inodoro) lleva a un aumento de la viscosidad. La estructura del polímero, es decir, la polaridad del éster de ácido graso (longitud de la cadena de carbono), la longitud del espaciador flexible (grado de etoxilación del PEG) y la estructura del esqueleto (número de unidades de glicerina) tienen una influencia sobre las propiedades espesantes.

30

Por supuesto que también se pueden usar combinaciones de los promotores de adherencia arriba mencionados en el agente según la invención.

35

Con referencia a la selección de promotores de adherencia también debe tenerse en cuenta su reactividad. En el marco de la presente invención no deberían usarse compuestos de partida poliméricos especialmente reactivos, como por ejemplo, las masas de silicona reactivas, como promotores de adherencia, ya que estos se polimerizan siempre cada vez más y por eso se vuelven cada vez más viscosos. También los sistemas basados en el poliuretano o con compuestos de partida que contienen epóxido reaccionan demasiado rápido y con el mezclado se vuelven menos elásticos. Estos sistemas se adhieren muy poco o ya no se adhieren en absoluto.

40

El promotor de adherencia provoca la adherencia del agente a la superficie del elemento sanitario. Los agentes según la invención se adhieren tanto sobre superficies secas como también sobre superficies húmedas.

45

Los promotores de adherencia especiales provocan también que el agente aplicado sea pegajoso en su superficie, de modo que se puedan adherir a la superficie del agente adhesivo otros agentes activos.

En general, el promotor de adherencia forma estructuras reticulares, las cuales le otorgan al agente, incluso bajo la fuerte acción de la descarga de agua, la resistencia de forma requerida.

50

La concentración del promotor de adherencia que se ha de usar depende de la clase de sustancia y de la capacidad de formación de reticulado del promotor de adherencia y se encuentra en general entre el 2 % en peso y el 60 % en peso, preferentemente entre el 7 % en peso y el 50 % en peso y más preferentemente entre el 8 % en peso y el 40 % en peso.

El agente según la invención comprende además sustancias de carga, que se pueden seleccionar entre tensioactivos, espesantes, fragancias, colorantes, sales, estabilizadores de espuma, potenciadores de espuma, generadores de espuma y sustancias naturales poliméricas.

5 Como tensioactivos se pueden usar, en principio, todos los tensioactivos aniónicos y/o catiónicos y/o no iónicos y/o anfóteros conocidos, prefiriéndose los que se encuentran en forma de polvo hasta los muy pastosos. El porcentaje de tensioactivo contenido en el agente debería ser de entre el 0 % en peso y el 80 % en peso, preferentemente del 10 % en peso al 60 % en peso y más preferentemente del 25 % en peso al 45 % en peso.

10 Los tensioactivos aniónicos cumplen en la presente invención varias funciones; por un lado, en las matrices poliméricas insolubles en agua sirven para emulsionar la matriz polimérica, sin destruir completamente la capacidad de adherencia. Por otro lado, contribuyen en gran medida a la plastificación del polímero de partida (promotor de adherencia), ya que actúan como intensificadores de la viscosidad (espesantes). Los tensioactivos aniónicos
15 deberían ser de preferencia fuertemente espumantes, para mostrar ópticamente un efecto de limpieza, por ejemplo, en la taza del inodoro. No en último lugar se desea una buena acción limpiadora de los tensioactivos, la cual es sustentada por las buenas propiedades reticulantes.

20 Como tensioactivos aniónicos se prefieren una o más sustancias del grupo de las sales de los ácidos carboxílicos, de los semiésteres de ácido sulfúrico y de los ácidos sulfónicos, preferentemente del grupo de los ácidos grasos, de los ácidos alquilsulfúricos grasos y de los ácidos alquilarilsulfónicos. Usualmente las distribuciones de las cadenas de carbono de los tensioactivos aniónicos se encuentran en el rango de 6 a 40, preferentemente entre 8 y 30, y especialmente entre 12 y 22 átomos de carbono.

25 Los ácidos carboxílicos (C6–C22) en forma de sus sales metálicas (preferentemente sales alcalinas) y las mezclas naturales o sintéticas de dichas sales, así como también las sales alcalinas de los semiésteres de ácido sulfúrico y los alcoholes de cadenas más largas, también se pueden usar como tensioactivos aniónicos.

30 Otra clase de tensioactivos aniónicos, que se pueden usar según la invención, son las sales alcalinas de los ácidos alquiletersulfúricos. Los ácidos alquiletersulfúricos son sintetizados como los ácidos alquilsulfúricos a partir de alcoholes grasos, los cuales son convertidos con óxido de etileno en los etoxilatos de alcoholes grasos correspondientes. En lugar de óxido de etileno también se puede usar óxido de propileno. La sulfonación subsiguiente suministra los ácidos alquiletersulfúricos correspondientes.

35 También se pueden usar las sales alcalinas de los ácidos alcansulfónicos y de los ácidos olefinsulfónicos en el marco de la presente invención como tensioactivos aniónicos. Los ácidos alcansulfónicos pueden contener el grupo de ácido sulfónico unido en forma terminal (ácidos alcansulfónicos primarios) o a lo largo de la cadena de carbono (ácidos alcansulfónicos secundarios). Representantes típicos son los alquilbencensulfonatos, más preferentemente los alquilbencensulfonatos lineales (LAS).
40

Los tensioactivos aniónicos mencionados más arriba pueden usarse, en su forma neutralizada, solos o mezclados entre sí.

45 Según la invención, la fase de tensioactivos contiene con relación a su peso preferentemente de 10 a 90 y más preferentemente de 40 a 85 % en peso de sulfato de laurilo.

En agentes adhesivos con el promotor de adherencia líquido a partir de derivados de butadieno, los tensioactivos aniónicos sirven al mismo tiempo como espesantes.

50 Como tensioactivos no iónicos se pueden usar alcoholes alcoxilados, preferentemente etoxilados, especialmente primarios, con preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los cuales el resto de alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en posición 2 y/o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en la mezcla, tal y como se encuentran usualmente en los radicales oxoalcohólicos. No obstante, se prefieren especialmente los etoxilatos de alcoholes con
55 radicales lineales de alcoholes de origen natural con de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, de alcohol de coco, de palma, de sebo u oleílico, y en promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. Además de estos tensioactivos no iónicos se pueden usar también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de esto son los alcoholes grasos de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

Además se pueden usar como otros tensioactivos no iónicos también alquilglicósidos de la fórmula general alquilo–

O(G), en donde alquilo representa un resto alifático primario de cadena lineal o ramificada con metilo, especialmente ramificado con metilo en la posición 2, con de 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, y G representa el símbolo de una unidad de glicósido con de 5 a 6 átomos de carbono, preferentemente de glucosa.

- 5 Otra clase de tensioactivos no iónicos que se usa preferentemente, que se usan o bien como tensioactivo no iónico individual o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son los alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, especialmente metiléster de ácidos grasos. También se pueden usar tensioactivos no iónicos del tipo de los aminóxidos, por ejemplo, N-cocoalquil-N,N-dimetilaminoóxido y N-seboalquil-N,N-dihidroxietilaminóxido o
10 alcanolamida.

La parte del o de los tensioactivos no iónicos en la fase total del tensioactivos puede ser de un 50 %, preferentemente de hasta un 30 % y más preferentemente de hasta un 25 %.

- 15 La fase de tensioactivo puede ser adicionada además, si se desea, con tensioactivos catiónicos o anfóteros y zwitteriónicos. Ejemplos de tensioactivos anfóteros son las amidopropilbetaínas de ácido graso con partes de ácido graso C5-c21, pero también los anfodiacetatos.

- Los tensioactivos catiónicos se usan preferentemente en formulaciones ácidas en combinación con sustancias que
20 actúan como bactericidas. Los tensioactivos zwitteriónicos pueden describirse en forma ilustrativa como componentes de amonio cuaternario, fosfonio o sulfonio, los cuales están unidos por medio de un puente alifático con otro grupo ahora aniónico como carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato.

- Como espumantes se pueden agregar al agente además sulfonatos de olefina, sulfato de éteres o metiltauridas de
25 ácidos. Si se usan fuertes espumantes, entonces se pueden reemplazar preferentemente del 1 al 50, especialmente del 1 al 25 % de la fase de tensioactivo por uno o más espumantes, por ejemplo, del grupo de las betaínas, de los sulfatos de alquiléter alcoxilados o de los derivados del ácido lactobiónico. Estos espumantes pueden ser seleccionados de entre las amidopropil-betaínas de ácidos grasos con una parte de ácido graso C5-C21, como por ejemplo, amidopropilbetaína de coco, las sales alcalinas o de amonio de los sulfatos de lauriléter con de 1 a 5 OE, la
30 cocoilamida de lactobiona, la oleilamida de lactobiona, la seboamida de lactobiona, etc., o sus mezclas. Estos espumantes se pueden introducir bien en el agente adhesivo. Preferentemente se usan aquellos co-tensioactivos que se encuentran en forma sólida, preferentemente pulverulenta o muy viscosa.

- Aparte de los componentes según la invención, el agente adhesivo puede comprender otros componentes usuales,
35 por ejemplo, sales, agentes desinfectantes (por ejemplo, oxígeno o derivados del cloro), sustancias conservantes como por ejemplo, derivados de la isotiazolona, estabilizadores de espuma, como por ejemplo, alcanolamidas, agentes de hidrofobación, como por ejemplo, aceites minerales o silanos y siloxanos (parcialmente) metilados, dispersadores de calcio como sales de sodio de ácidos policarboxílicos o colorantes.

- 40 Mediante el agregado de aceites perfumados o fragancias, el agente adhesivo se puede usar también para el perfumado del aire ambiente.

- Como aceites perfumados y/o fragancias se pueden usar compuestos de perfumes individuales, por ejemplo, los
45 productos sintéticos de los aldehídos, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas e hidrocarburos. Compuestos de perfumes del tipo de los ésteres son, por ejemplo, el acetato de bencilo o formiato de bencilo. Entre los éteres se pueden mencionar, por ejemplo, el etiléter de bencilo; entre los aldehídos, por ejemplo, el citronelal; entre las cetonas, la α -isometilionona; entre los alcoholes, el citronelol, eugenol, geraniol y lanolool. Entre los hidrocarburos se pueden mencionar especialmente los terpenos, como el limoneno y el pineno. Preferentemente se usan, sin embargo, mezclas de diversos perfumes, los cuales en conjunto brindan la fragancia deseada. Entre ellos se pueden
50 mencionar los aceites de perfumes que contienen mezclas de perfumes naturales, tal y como se obtienen de fuentes vegetales, como por ejemplo, el aceite de pino, de cítricos, de lavanda, de menta o el aceite de cáscaras de naranja.

- Las fragancias se introducen en la mezcla directamente en concentraciones entre el 0,25 % en peso y el 20 % en peso, preferentemente entre el 3 % en peso y el 15 % en peso, y más preferentemente entre el 5 % en peso y el 10
55 % en peso.

A la formulación se la pueden agregar además –si se desea– sales, como por ejemplo, sulfato de sodio como sustancias de carga, por ejemplo, para aumentar la velocidad de disolución. La parte de la sal, en un producto especialmente económico, puede ser de hasta un 90 % en peso. En general, la parte de sal es de hasta el 10 % en

peso, preferentemente de hasta el 5 % en peso. Las sales adecuadas son las sales alcalinas de ácidos fuertes como el sulfato de sodio, cloruro de sodio o también polifosfato de sodio. También se pueden usar las sales alcalinas de los ácidos mono-, di- y policarboxílicos, pero también sales alcalinotérricas de ácidos fuertes como el sulfato de calcio o sales del ácido carbónico.

5 Las sales de calcio se pueden usar especialmente para aumentar la vida útil del agente, pues forman, por ejemplo, con los anhídridos del ácido maleico del promotor de adherencia a partir de los derivados del polibutadieno, polijabones, los cuales, a su vez, actúan en forma hidrofobante y estabilizan todo el sistema formando retículos de jabón de calcio sobre la superficie, y de este modo contrarrestan la capacidad de ser arrastrados por el agua.

10 En el caso de una hidrofobación muy fuerte del agente por la formación de los polijabones de calcio, se pueden agregar al agente, para aumentar la capacidad de ser arrastrados por el agua, dispersadores de jabones de calcio, como por ejemplo, anfodipropionatos (Lonza tipo K) o sales de sodio de copolímeros de ácido maleico/ácido acrílico (el tipo Sokalan de BASF como Sokalan CP5 o CP45).

15 Además se pueden agregar al agente todos los colorantes como sustancias de carga, los cuales no tienen una substantividad marcada con respecto a las superficies que han de ser tratadas con los agentes que contienen colorantes. Si se usan colorantes solubles en agua en la formulación y ésta entra en contacto con el agua como producto ya terminado, por ejemplo, al enjuagar con agua el interior de la taza del inodoro, se pueden obtener
20 interesantes degradados de color, los cuales se pueden correlacionar también con argumentos de marketing. Por ejemplo, una progresiva coloración azul (de azul claro a azul oscuro) puede mostrar la activación paulatina de una sustancia activa hasta su actividad máxima.

Igualmente el agente adhesivo puede ser ajustado como ácido y puede comprender como sustancias de carga
25 sustancias (ácidos) que disuelven restos de cal o cristales de orina.

También se pueden agregar al agente según la invención (co)espesantes, para aumentar la plasticidad del agente. Como (co)espesantes se pueden usar por ejemplo, bentonitas, tensioactivos en polvo, xantano, cauchos de polibutadieno, poliisopropeno, copolímeros de bloques, los oligómeros ligados compuestos por oligo- o
30 polietilénóxido y/u oligo- o propilénóxido y/u oligo- o polibutilénóxido, así como también etoxilatos de arilo o etoxilados de alquilarilo. También se pueden usar como (co)espesantes sustancias naturales poliméricas como las ligninas o sus sales alcalinas o alcalinotérricas.

Un grupo preferido de los (co)espesantes son los xantanos hidrófilos. Mediante su uso se introduce en el agente un
35 compuesto muy hidrófilo, el cual al adherir el agente a una superficie húmeda "absorbe" inmediatamente el agua.

Además se pueden agregar al agente adhesivo hidrofobantes como por ejemplo, Aerosil, especialmente Aerosil metilado (Empresa Carbot Carbon) como sustancias de carga.

40 En caso de que se desee una aceleración de la adherencia, se pueden agregar al agente también los así llamados taquificantes, especialmente de la clase de las resinas de hidrocarburos, de las resinas naturales como la resina de *tall oil* o gema de colofonia, o de las resinas de politerpenos, como sustancias de carga.

Para absorber olores desagradables, el agente adhesivo puede contener además absorbentes de olores
45 ("neutralizadores del mal olor"), los cuales son agregados preferentemente a las fragancias. Tales absorbentes de olores se describen, por ejemplo, en el documento US 7.288.507 B2.

El agente según la invención puede ser aplicado y renovado de modo higiénico sin entrar en contacto con los
50 dispositivos asociados con la taza del inodoro, posiblemente contaminados.

Una ventaja esencial del agente según la invención consiste en que se puede dividir en porciones a voluntad del usuario, y/o se puede adquirir en distintos envases por porciones. La aplicación del agente adhesivo puede realizarse, por ejemplo, por medio de una jeringa de aplicación o por aplicación de cantidades divididas previamente en porciones por medio de los dispositivos adecuados. Estos dispositivos de aplicación pueden ser, por ejemplo,
55 "sistemas de ganchos", agarraderas o pequeñas láminas que se despegan de un plástico, sistemas dispensadores con elementos preajustados, los cuales descargan una porción correspondiente, por ejemplo, en una superficie cerámica.

El agente según la invención puede también aplicarse de manera simple simultáneamente en distintos lugares del

elemento sanitario, por ejemplo, para adherir varios agentes activos, los cuales se influenciarían negativamente estando muy cerca unos de otros, como por ejemplo, una pastilla de perfumado y una pastilla de agente blanqueador.

- 5 La adherencia lograda sobre el elemento sanitario, aun en el caso de una colocación sobre una superficie vertical, es tan buena, que el agente no se desprende ni siquiera bajo el efecto de la fuerza adicional de las corrientes de agua de lavado.

Los agentes adhesivos según la invención son consumidos por efecto del lavado solo después de un gran número de procesos de descarga de agua. El número de procesos de descarga de agua depende naturalmente de la composición del agente respectivo, de la cantidad aplicada, así como de la geometría del agente adhesivo aplicado, y se encuentra, por lo general, en una aplicación con un espesor de 2 a 5 mm, entre 50 y 150, especialmente en más de 120 descargas de agua.

- 10
- 15 Si se usa el agente como adhesivo en la taza del inodoro, la vida útil se define sustancialmente con respecto al tiempo de duración en relación con las descargas de agua del nuevo elemento aplicado (agente en forma de bloque). En el caso de restos de cal convencionales en el inodoro, se puede lograr una vida útil de entre 100 y 200, en algunos casos más de 250 descargas de agua, en donde el agente adhesivo es lavado en forma sucesiva con el material adherido. La cantidad aplicada oscila entre un 3 y un 15 % en peso, especialmente entre un 5 y un 10 % en peso, de la masa del agente adherido.

Preferentemente, el agente según la invención es blanco, tipo pomada, pastoso y/o tipo crema y con forma estable, de modo que no “escurre hacia abajo” o “gotea”.

- 25 La adherencia y también la forma de los agentes se mantienen, a pesar de las fuerzas considerables que actúan por la acción de la descarga de agua (fricción, deformación, acción de corte).

El agente muestra sustancialmente una viscosidad en su estructura, es decir, la viscosidad disminuye a medida que aumentan las fuerzas de corte. Si las velocidades de corte son reducidas, se observa sin embargo una fuerte obstaculización del flujo; además, las curvas de viscosidad muestran con una pendiente de corte de entre 2.5 s^{-1} y 30 s^{-1} la aparición de máximos locales. Evidentemente hay rangos de diferente viscosidad o el agente modifica su estructura durante el breve tiempo de medición (tiempo de rampa de 100 segundos).

Las viscosidades, que habrán de ser determinadas en un viscosímetro Haake, sistema de placa-placa, diámetro de placa 10 mm con una pendiente de corte de 2.62 s^{-1} y 20° C , de estos agentes deberían ser de al menos 30 Pa.s, preferentemente de al menos 45 Pa.s y más preferentemente de al menos 100 Pa.s. Preferentemente, las viscosidades deberían ser de entre 150 ó 300 y 6000 Pa.s, y más preferentemente de entre 200 y 1000 o de entre 1000 y 4000 Pa.s.

40 Preferentemente, los agentes según la invención, que comprenden tensioactivos, producen una espuma de pequeñas burbujas, que puede ser ajustada en su volumen por los aditivos adecuados (potenciadores de espuma). Los índices de espuma del agente según la invención deberían ser de más de 40 ml. Se prefieren especialmente los agentes con índices de espuma superiores a 60 ml, más preferentemente con índices de espuma de 140 ml o incluso más de 200 ml.

45

La tensión superficial de los agentes puede ser de entre 50 y 65 mN/m. Se prefieren aquellos agentes, cuya tensión superficial es inferior o igual a 60 m N/m. Se prefieren especialmente agentes que tienen tensiones superficiales iguales o inferiores a 40 mN/m. La tensión superficial es una medida para la humectación de la superficie. Cuanto menor es la tensión superficial, tanto mejor se humecta la superficie. Una buena acción de humectación es una condición para el buen rendimiento de limpieza de los agentes considerados.

La fabricación del agente según la invención se realiza mezclando los componentes a temperatura ambiente.

La invención se describe seguidamente a la luz de diversos ejemplos de realización y ensayos.

55 En la **Tabla 1**, que se agrega al final de la descripción, se reúnen diversas recetas de los agentes adhesivos según la invención.

Los números de descargas en la Tabla 1 fueron determinados en cantidades aplicadas de entre 2 y 5 g.

En la **Tabla 2**, que también se agrega al final de la descripción, se encuentra una lista de los aductos usados para la fabricación de los agentes según la invención indicados en la Tabla 1.

- 5 Todos los agentes adhesivos, según la invención y según las recetas V13 a V38, muestran una fuerte adherencia y son tan pegajosos en su lado externo que se pueden pegar a los agentes de los productos de limpieza del inodoro convencionales con una masa de hasta 50 g, dependiendo de las cantidades de adhesivo que se hubieren aplicado. La relación entre la masa adherida del agente en forma de bloque y la masa de adhesivo se encuentra como máximo en 100:1, preferentemente como máximo 50:1 y más preferentemente como máximo 10:1. Naturalmente se
10 obtiene una mejor adherencia del agente cuando la superficie de adherencia es mayor. Las superficies de adherencia son de entre 1000 mm² y 800 mm² (contacto completo con la superficie). Sin embargo, también pueden ser menores de 400 mm², cuando el adhesivo se aplica en forma de cordón ondulado.

En todos los ensayos con descargas de agua se usaron como tensioactivos, tensioactivos aniónicos. Los números
15 de descargas de estos agentes muestran una vida útil relativamente alta hasta alta.

V20 es la receta de un agente ácido. Los números de descargas reducidos de este agente se deben presumiblemente a que debido al bajo valor de pH no se pudieron formar jabones de calcio que aumentarían los
20 números de descargas.

Las recetas V23a, V29 y V30 comprenden sólo un tensioactivo (aniónico) y un promotor de adherencia. También estos agentes compuestos por solamente dos componentes muestran la capacidad de adherencia deseada, la pegajosidad requerida y una cantidad de descargas de más de 100.

25 En comparación con éstas, el promotor de adherencia puro aplicado Polyvest 800 S (aducto del anhídrido del ácido maleico y 1,4-cis butadieno), un producto muy fluido, se escurre inmediatamente hacia abajo en la taza del inodoro y no muestra adherencia alguna. No es posible el pegado de una pastilla para el inodoro convencional de 50 g, 30 g, 10 g, 5 g en el promotor de adherencia puro Polyvest. El agente en forma de bloque se cae inmediatamente; no se observan efectos de adherencia.

30 En la **Tabla 3**, que también se adjunta al final de la descripción, se resumen los resultados de diversos ensayos de adherencia realizados con los agentes según la invención, según la Tabla 1.

35 Para la realización de los ensayos de adherencia se aplicó sobre el lado posterior del elemento de prueba que debía ser adherido la cantidad definida indicada de agente adhesivo (adherente) o bien se aplicó el adhesivo con un espesor de aprox. 2 a 4 mm con una espátula sobre la superficie del elemento de prueba.

A continuación, se pegó el elemento de prueba directamente en el interior de una taza de inodoro de cerámica. Por lo general, se pegaron los elementos de prueba con una leve presión sobre la superficie interior delantera húmeda
40 de la taza. El adhesivo y el elemento de prueba están inmediatamente listos para ser usados y se les puede aplicar directamente la descarga de agua.

Los ensayos en la Tabla 3 demuestran que los agentes adhesivos según la invención con el promotor de adherencia Polyvest, el aducto del anhídrido del ácido maleico de 1,4-cis polibutadieno, no sólo se adhieren a la taza del sanitario sino que muestran incluso tan buenas propiedades de adherencia que son adecuados para pegar pastillas
45 para el inodoro, pastillas antical, sistemas de jabones transparentes, etc. en la taza.

Si se compara el comportamiento adhesivo de los sistemas del presente documento con los sistemas del documento WO 99/66017, se puede establecer que estos últimos no tienen ninguna función de adherencia con respecto a los
50 elementos de prueba indicados en la Tabla 3.

Siempre que se intenta, por ejemplo, fijar una pastilla para el inodoro convencional sobre la superficie del gel del documento WO 99/66017, dicha pastilla se desprende en seguida debido a la fuerza de la gravedad. No se forma, por lo tanto, ningún tipo de funcionalidades de adherencia duraderas.

55 Por parte de la solicitante se presume que las buenas propiedades adhesivas de los presentes agentes basados en Polyvest, se deben, por un lado, a los grupos de anhídrido del ácido maleico distribuidos al azar, presentes, los cuales provocan un enlace químico con los grupos funcionales en la superficie del soporte (adhesivo reactivo); por otro lado, este efecto debería continuar sin embargo también hacia adentro y los grupos de anhídrido del ácido

maleico deberían reaccionar (efecto de cohesión) con los grupos funcionales en la estructura (por ejemplo, con los grupos nucleofílicos de los tensioactivos y “co-espesantes” participantes), de modo que se forman probablemente estructuras análogas a las resinas gliptal más o menos fuertemente expandidas.

- 5 La sustancia de partida en su forma pura también es ya un adhesivo que permanece pegajoso durante un tiempo prolongado (hasta el endurecimiento de los grupos reactivos). Pero un adhesivo puro de este tipo (sin partes tensioactivas) no se puede despegar, o es muy difícil de despegar, de una superficie de cerámica.

- 10 El efecto de cohesión de la función de anhídrido del ácido maleico debería aumentar, por ejemplo, en alcoholes grasos de cadena larga o en sistemas PEG de cadena larga (por ejemplo, Polyox WSR 303), los cuales se introducen en la formulación.

- 15 Una primera indicación sobre la interacción mencionada está dada por el ensayo V22 en combinación con el bloque V2 (Tabla 3). La receta del bloque V2 da números de descargas de más de 460 con un elemento de prueba sustancialmente más pequeño.

- 20 Además de los procesos de reticulación, en la presente receta también puede ser relevante la formación de polijabones de los iones de calcio, lo que lleva a una hidrofobación más fuerte de todo el sistema y, con ello, a una solubilidad en agua más difícil.

- 25 Otro aporte al refuerzo de las fuerzas de adherencia se espera del xantano presente. Por la rápida formación de hidrocoloides al entrar en contacto con las superficies acuosas en el sistema del inodoro, se produce un rápido retiro de agua de la superficie. De este modo, se pueden ajustar rápidamente otras interacciones, por ejemplo, adhesivas, del adhesivo con una superficie de cerámica aparentemente seca.

- 30 Como consecuencia de todas estas interacciones, los compuestos adhesivos permanecen durante un período de tiempo relativamente largo sobre la superficie de una cerámica, incluso cuando ésta es lavada con agua. Esto es tanto más sorprendente en cuanto a que el agua, durante los procesos de descarga de agua, debería en realidad mezclarse con el agente que contiene tensioactivo (con buenos índices de reticulación) y así llevar a que se despegue de la cerámica.

En el presente sistema se observa incluso que la masa adhesiva o un segundo componente adherido con dicha masa es erosionado de afuera hacia adentro.

- 35 En la **Tabla 4** agregada después de la descripción se resumen ilustrativamente los índices de espuma y las tensiones superficiales de algunos agentes según la invención de la Tabla 1.

- 40 La Tabla 4 muestra que los agentes según la invención se diferencian significativamente de los agentes conocidos hasta ahora de la EP 1325103 B1. Los presentes agentes son, por lo tanto, mucho mejores como espumantes.

- 45 Para el análisis de los índices de espuma se llevan 100 ml de la solución original atemperada a 20 °C a un cilindro de mezclado de 250 ml, que se cierra con un tapón de PTFE. Luego se da vuelta el cilindro 20 veces (se invierte 20 veces). Después de 30 seg/5 min/30 min se lee el volumen de espuma producido (ml) y se anota.

- 50 El análisis de las tensiones superficiales se realizó con el aparato BP 2 de la empresa Krüss para medir la presión de las burbujas.

- 55 Durante el ensayo del valor en blanco se procedió como sigue: con el Ufaryl DL 90 C se prepara una solución al 0,1 %, a 20 °C se registra tres veces una curva de medición con el diámetro de capilar determinado previamente y se calcula el valor medio. La desviación del valor medio debe ser como máximo de 1 mN/m.

El primer ensayo se toma como valor original, todos los ensayos posteriores se comparan con este valor original (50/100/500 ms). En caso de una desviación mayor que ± 2 mN/m debe reemplazarse el capilar por uno nuevo.

- 55 Para la medición se calculó de una solución al 0,1 % (20 °C) la tensión superficial en función de la antigüedad de la superficie. Para ello se observa la tensión superficial después de 100, 500, 1000 ms.

En la **Tabla 5** se presentan diversas recetas de los agentes adhesivos según la invención con polialquileniminas como promotores de adherencia y en la **Tabla 6** con aminas alcoxiladas y ácidos poliglicerinpolieteralquil-

carboxílicos.

Tabla 5

	Prueba N.º	Prueba N.º	Prueba N.º	Prueba N.º
Cantidad [g]	100	101	102	103
Tensopol USP 94	8,00	8,00	8,00	8,00
Marlinat 242/90T			4,50	4,50
Orange Fun	2,05	2,05	2,05	2,05
Kelzan ASX	0,16	0,16	0,16	0,16
Sulfato de sodio			70,0	
Lupasol SK	5,92			
Lupasol P		5,90		
Genapol DAT			5,92	1,50
Emanon XLF			1,50	1,50
Suma del peso neto	16,13	16,11	92,13	17,71
Parte porcentual del promotor de adherencia	36,3	36,6	8,1	16,9
Viscosidad [Pa.s]	47	1906	710	317
Valor de espuma [30 s, 5 min, 30 min]	100/90/60	125/110/90	80/60/40	160/140/130
Presión de burbujas [100, 500, 1000 ms]	53/46/43	59/51/47	63/54/50	49/40/37
Número de descargas durante la aplicación de la masa pura*	1	95	160	57
Número de descargas durante la aplicación de la masa sobre el bloque**	12	128	180	120
Base de adherencia	Seca y mojada	Seca y mojada	Mojada	Mojada
*La aplicación se realizó con un aplicador con una abertura rectangular estrecha en una banda del ancho de aprox. 2 cm y un espesor de aprox. 3 mm.				
** El agente se aplicó sobre una pastilla para el inodoro, la cantidad aplicada era de aprox. 10 % del peso de dicha pastilla. La pastilla se pegó luego por medio del agente sobre la superficie del sanitario.				

5 Tensopol USP 94 es un tensioactivo (sulfato de laurilo C12–C16), que se puede adquirir de Manro.

Marlinat 242/90T está compuesto por alcohol C12–C14–polietilenglicol y sulfato de propilenéter (2OE), sal de glicoltriisopropanolamonio (empresa Sasol).

Orange Fun es un perfume, que se puede adquirir de Givaudan.

Kelzan AS es un xantano (espesante/coespesante), que se puede adquirir de Kelco.

Genapol DAT es PEG-150 poligliceril-2-triesterato y PEG-6-glicérido caprílico/cáprico.

- 5 Lupasol SK es una polietilenimina líquida que se puede adquirir de la empresa BASF con una masa molecular de aprox. 2000000, Lupasol P es una polietilenimina líquida que se puede adquirir de la firma BASF con una masa molecular de aprox. 750000.

Tabla 6

10

	Prueba N.º	Prueba N.º	Prueba N.º	Prueba N.º	Prueba N.º	Prueba N.º
Cantidad [g]	104	105	106	107	108	109
Tensopol USP 94	10	6	8	8,50	12,00	8,00
Marlinat 242/90T	4,80	4,50	4,50	2,25	4,50	
Orange Fun	2	2	2,05	2,05	2,05	2,0
Kelzan ASX	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,15
Emanon XLF	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	
Jeffamine T 5000	6,00	6,00	5,94			
Jeffamine ST-404				3,00	5,94	
Carbonato de calcio (CaCO ₃)	2,50					
Cab-Osil		1,50				
Arboform soluble en agua						
Hydriol PGR						6,61
Suma del peso neto	26,95	21,65	22,15	17,46	26,15	16,76
Parte porcentual del promotor de adherencia	22,2	27,7	26,8	17,2	22,7	39,4
Viscosidad [Pa.s]	503,6	401	227	228	220	226
Valor de espuma [30 s. 5 min. 30 min]		170/ 165/ 150	130/ 120/ 50	210/ 180/ 160	200/ 175/ 150	45/ 10/ 5
Presión de burbujas [100, 500, 1000 ms]		52,6/ 43,9/ 41,1	50/ 42/ 40	43/ 35/ 33	43/ 35/ 33	57/ 48/ 45
Número de descargas durante la aplicación de la masa pura*	21	84	70	49	43	71
Número de descargas	193	208	34	105	101	65

durante la aplicación de la masa sobre el bloque**						
Base de adherencia	mojada	mojada	mojada	mojada	mojada	seca mojada

Emanon XLF es gliceret-7 caprilato/caprato, que se puede adquirir de Kao Corporation, S.A.

5 Jeffamine T 5000 es una poliéter amina, que se puede adquirir de la empresa Huntsman, EE. UU., con una masa molecular de aprox. 5000 (triamina, que se fabrica por reacción de óxido de propileno con un iniciador de triol, seguido por una aminación de los grupos hidroxilo terminales).

10 Jeffamine ST-404 es un derivado de las poliéter aminas con una masa molecular de aprox. 565, que se puede adquirir de la empresa Huntsman, EE. UU. (versión amina secundaria, triamina secundaria). Los grupos amina terminales son convertidos y reducidos con una cetona, por ejemplo, acetona).

Cab-Osil es ácido silícico altamente disperso.

15 Arboform, soluble en agua, se puede obtener de la empresa Tecnar, de Ilsfeld, Alemania, y es un granulado que está compuesto por los polímeros de lignina y/o derivados de lignina, poliésteres biológicamente degradables, fibras de lignocelulosa y/o lignocelulósicos y resinas naturales, a saber, cetonas alifáticas y aromáticas, alcoholes, ácidos carboxílicos, lactonas y policiclos en forma de monómeros, oligómeros y polímeros.

20 Hydriol® PGR es poliglicerínopoliricinoleato.

Todos los agentes según la invención examinados se adhieren / pegan en forma excelente tanto en superficies secas como también en superficies mojadas.

25 En su lado externo son tan pegajosos, que en los agentes se pueden pegar agentes de limpieza para el inodoro convencionales con una masa de hasta 50 g o incluso más, dependiendo de las cantidades de adhesivo que se hayan aplicado. En todos los ensayos con descarga de agua se usaron como tensioactivo, tensioactivos aniónicos. El número de descargas de estos agentes muestra una vida útil relativamente alta a alta.

30 El análisis de las tensiones superficiales se realizó con el aparato BP 2 de la empresa Krüss para medir la presión de las burbujas.

35 Durante el ensayo del valor en blanco se procedió como sigue: con el Ufaryl DL 90 C se prepara una solución al 0,1 %, a 20 °C se registra tres veces una curva de medición con el diámetro de capilar determinado previamente y se forma el valor medio. La desviación del valor medio debe ser como máximo de 1 mN/m.

El primer ensayo se toma como valor original, todos los ensayos posteriores se comparan con este valor original (50/100/500 ms). En caso de una desviación mayor que ± 2 mN/m debe reemplazarse el capilar por uno nuevo.

40 Para la medición se calculó de una solución al 0,1 % (20 °C) la tensión superficial en función de la antigüedad de la superficie. Se observa allí la tensión superficial después de 100, 500, 1000 ms.

45 La medición de los números de descargas se realizó con un volumen de agua por cada descarga de 8 l y un ritmo de descarga de 19 descargas por día según un esquema definido. La temperatura del agua de descarga fue durante las breves frecuencias de descarga (por ejemplo, entre la tercera y la quinta descarga) de 13 °C a 14 °C y durante los períodos de descanso más largos (por ejemplo, entre la decimonovena y la primera descarga) de 15 °C a 16 °C. La temperatura del agua de la descarga se verificó cada día laborable y se anotó.

	V13	V14	V19	V19.1	V20	V22	V23a	V29	V30	
	en g	en g	en g	en g	en g	en g	en g	en g	en g	
Tensopil USP 94	15,72	48,7	38,4	37,37	42,55	40,72	69,75	20,39	29,67	Tensioactivo
Polyvest 8005	37,80	38,22	31,3	30,43	35,1	30,96	30,25	79,61	70,33	Promotor de adherencia
Sulfato de calcio (Dihidrato)			14,9	16,87						Sal
Bentonita	32,26					11,69				Espesante
Keizan ASX	1,07	0,91	0,7	0,7	0,8	1,02				Espesante
Aerosil TS 720			4,9	5,17	5,32	5,19				Hidrofobante
Color azul				0,0001						Color
Orange Fun	13,14	12,2	9,7	9,41	10,64	10,42				Perfume
Ácido cítrico					5,59					Ácido
Suma [en g]	99,99	100,03	99,90	99,95	100,00	100	100,0	100,0	100,0	
Descargas de agua:	de > 400	aprox. 140	> 130	> 250	72	94	168	ningún ensayo	ningún ensayo	

Tabla 1

	V34	V35	V36	V37	V38	
	en g	en g	en g	en g	en g	
Tensopil USP 94	36,99	37,22	37,08	36,90	37,13	Tensioactivo
Polyvest 8005	36,99	36,97	37,08	37,08	37,13	Promotor de adherencia
Sulfato de calcio (Dibifato)						Sal
NaCl				12,30		Sal
Sulfato de sodio					12,32	Sal
Bentonina						Espesante
Kelzan ASX	0,99	0,99	0,93	1,05	0,92	Espesante
Aerosil TS 720						Hidrofobante
Color azul						Color
Orange Fun	12,45	12,51	12,55	12,67	12,50	Perfume
Ácido cítrico						Ácido
Tensioactivo no iónico	12,58					Tensioactivo
Betaina		12,32				Tensioactivo
Tensioactivo anión			12,36			Tensioactivo
Suma [en g]	100,00	100,01	100,01	100,00	100,00	
Descargas de agua:	ningún ensayo	ningún ensayo	ningún ensayo	ningún ensayo	ningún ensayo	ningún ensayo

Tabla 1 - Continuación

Tabla 2

	Fabricante	Modelo	Química	Función
Bentonita	Süd-Chemie	Optigel CL	Bentonita	Espesante
Tensopol USP 94	Manro	Tensopol USP 94	Sulfato de laurilo C12-C16	Tensioactivo
Orange Fun	Quest	# F561415		Perfume
Aerosil TS 720	Carbot Carbon	TS 720		Agente de hidrofobación
Kelzan ASX	Kelco	Kelzan ASX	Xanthan	Espesante / co-espesante
Polyvest 800S	Dequssa	Polyvest 800S	1,4-clis polibutadieno, aducto del anhídrido del ácido maleico	Promotor de adherencia
Sulfato de calcio (dihidrato)	Krone-Gips			Sustancia de carga
Color azul				
Ácido cítrico	Jungbunzlauer			Ácido
Tensioactivo no iónico	Kolb	Imbentin AG/ 168S300SP	Alcohol graso (30 OE)	Tensioactivo
Betaina	Goldschmidt	Tego Betaina CKD	Cocamidropil betaína	Tensioactivo
Tensioactivo anión	Sasol	Marlon ARL	Sulfonato de alquilbenceno, sal de sodio	Tensioactivo
NaCl	Solvay			Sal
Na ₂ SO ₄	Merck			Sal

Tabla 3

Material adhesivo del ensayo nº 22 descargas	Nº de	Observación	
1	V2 bloque con Polyox Peso del bloque: 2,46 g Peso del adhesivo: 0,4 g	467	El bloque V2 estaba compuesto por un 32 % en peso de tensioactivo aniónico, un 6 % en peso de cumeno sulfonato de sodio, un 43 % en peso de sustancia de carga, un 10,5 % en peso de sulfato de calcio, un 0,5 % en peso de Polyox WSR 303 Resin (Union Carbide), un 2 % en peso de polietilenglicol y 6 % en peso de perfume.
2	Bloque estándar 2 en 1 Peso del bloque: 30,92 g Peso del adhesivo: 3,37 g	530	Según la EP 1418225 B1, la fase extrudida es la fase de contacto
3	Receta amarilla estándar Peso del bloque: 11,13 g Peso del adhesivo: 2,41 g	378	según la EP 0844303 B1
4	Bloque estándar 2 en 1 (flor) 90 Peso del bloque 44,75 g Peso del adhesivo: 1,28 g		Según la EP 1418225 B1; otra forma de realización; la fase de gel es la fase de contacto;
Material adhesivo del ensayo nº 19			
5	Jabón transparente	268	Según la DE 102007005617.8
Material adhesivo del ensayo nº 20			
6	Canastita de PP pegada a la taza 25		Canastita de inodoro de PP extendida en el mercado
7	Pastilla antical	7	Receta según la DE 10333906 A1. El bloque desarrolla CO ₂ con el agua y por eso se consume de la superficie con burbujeo.

5

Tabla4

Número ensayo	de	Índice de espuma [mm]	[Pas], PP, 10 mm, 20 °C, $\gamma' = 2,62 \text{ s}^{-1}$	[Pas], sensor PK 5, 20 °C, $\gamma' = 0,3 \text{ s}^{-1}$	Tensión superficial
13		Espuma [ml]; (0,1 %); 30 seg / 5 min / 30 min	n. d. (no determinado)	919	Tensión superficial [mN / m]; (0,1 %); 100 ms / 500 ms / 1000 ms
14		60 / 8 / 4	1415	no medible	64,6 / 56,9 / 53,3
19		40 / 20 / 10	2263	no medible	55,9 / 47 / 44,2
23		40 / 12 / 3	5965	no medible	60 / 51 / 47,4
31		n. d.	3382	no medible	n. d.
Gel comparativo de la EP 1325103 B1		70 / 25 / 10	524	n. d.	56,6 / 48,7 / 45,5

10

REIVINDICACIONES

1. Agente para el sector sanitario, agente que se puede aplicar de forma directa sobre el elemento sanitario, adhiriéndose allí, y que no se consume por el efecto del lavado hasta después de un gran número de procesos de descarga de agua, comprendiendo el agente sustancias de carga del grupo de los tensioactivos, así como un promotor de adherencia, caracterizado porque dicho promotor de adherencia es seleccionado del grupo de los derivados del polialquileno, que comprenden cadenas de polialquileno con grupos funcionales aleatoriamente distribuidos, o del grupo de los copolímeros del grupo de los monoalquilésteres de poli/viniléteres de metilo/anhidridos carboxílicos, los homopolímeros de olefinas y de los copolímeros de dos o más olefinas, que están oxidados parcialmente o continúan siendo funcionalizados mediante moléculas de injerto, y del grupo de las polialquileniminas, también en forma alcoxilada, poliéter aminas (aminas alcoxiladas) y de los ácidos poliglicerina-poliéter-alquilcarboxílicos, siendo la viscosidad del agente de por lo menos 30 Pa.s, medida con un viscosímetro Haake, sistema placa/placa, diámetro de placa 10 mm, con una pendiente de corte de 2.62 s^{-1} y $20 \text{ }^\circ\text{C}$, y siendo el agente tan pegajoso que sirve para la fijación de agentes con forma de bloques en la taza del inodoro, en donde la concentración de los tensioactivos, en el caso de un promotor de adherencia del grupo de polialquileniminas, es entre el 7 y el 60 % en peso.
2. Agente según la reivindicación 1, caracterizado porque las cadenas de polialquileno de los promotores de adherencia del grupo de los derivados del polialquileno son preferentemente cadenas de polibutadieno, poliisopropileno y polipropileno.
3. Agente según la reivindicación 2, caracterizado porque los grupos funcionales son anhídridos, tioles, epóxidos o aminas primarias.
4. Agente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los derivados del polialquileno son polímeros con grupos de anhídrido maleico unidos aleatoriamente a la cadena de polibutadieno y preferentemente el aducto del anhídrido maleico al 1,4-cis-polibutadieno.
5. Agente según la reivindicación 1, caracterizado porque los promotores de adherencia del grupo de los homopolímeros de olefina, parcialmente oxidados o funcionalizados adicionalmente por medio de moléculas de injerto, y de los copolímeros de dos y más olefinas se seleccionan del grupo de cauchos de polibutadieno, polímeros de bloque de estireno-butadieno y copolímeros, poliisoprenos, polímeros (de bloque) aleatorios, que se preparan por adición 1,3 de butadieno o isopreno al estireno o alfa-metilestireno, homopolímeros o copolímeros de etileno y propileno, tal como terpolímeros de etileno-propilendieno, copolímeros de óxido de etileno-etileno, caucho natural y polímeros de norborneno tal como polidiciclopentadieno.
6. Agente según la reivindicación 1, caracterizado porque los promotores de adherencia del grupo de las polialquileniminas son polialquileniminas homopoliméricas, en particular de la fórmula general $-(R-NH)_n-$ donde R = alquilo o derivado de alquilo, $n = 10 - 10^5$ con una reticulación bidimensional o tridimensional en la función del nitrógeno.
7. Agente según la reivindicación 6, caracterizado porque las polialquileniminas comprenden, como grupo alquileno, un grupo etileno, metileno, propileno, butileno o grupos alquileno superiores.
8. Agente según la reivindicación 1, caracterizado porque las poliéter aminas son alquil- o arilaminas primarias y/o secundarias y/o terciarias, alcoxiladas.
9. Agente según la reivindicación 1, caracterizado porque las poliéter aminas comprenden aminas primarias tri-, bi- y/o monofuncionales y, como grupos de poliéter, grupos de óxido de polietileno, de poli(óxido de etileno/óxido de propileno) mixtos o de óxido de polipropileno.
10. Agente según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos poliglicerina-poliéter-alquilcarboxílicos son seleccionados del grupo de polietilenglicol-150-poligliceril-2-triesterato o PEG-150-digliceril-triesterato o PEG-150-tetragliceril-diestearato.
11. Agente según una de las reivindicaciones 1 y 6 a 10, caracterizado porque la concentración del promotor de adherencia en el agente está entre el 2 % en peso y el 60 % en peso, preferentemente entre el 7 % en peso y el 50 % en peso y más preferentemente entre el 8 % en peso y el 40 % en peso.

12. Agente según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque la concentración de los promotores de adherencia en el agente está entre el 15 % en peso y el 80 % en peso, preferentemente entre el 20 % en peso y el 70 % en peso y más preferentemente entre el 30 % en peso y el 50 % en peso.
- 5 13. Agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las sustancias de carga son seleccionadas del grupo de los agentes espesantes, fragancias, colorantes, sales, estabilizadores de espuma, potenciadores de espuma, generadores de espuma y sustancias poliméricas naturales.
14. Agente según la reivindicación 1, caracterizado porque la parte de tensoactivo en el agente es de
10 hasta un 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso y más preferentemente del 25 hasta el 45 % en peso.
15. Agente según una de las reivindicaciones 1 ó 14, caracterizado porque los tensioactivos son pulverulentos o altamente pastosos.
- 15 16. Agente según una de las reivindicaciones de 1 hasta 15, caracterizado porque los tensioactivos son tensioactivos aniónicos y son seleccionados del grupo de las sales de los ácidos carboxílicos, de los semiésteres del ácido sulfúrico, de los ácidos sulfónicos, de los alcoholes de cadena más larga y de los etoxidos de alcoholes grasos.
- 20 17. Agente según una de las reivindicaciones 1 o 13 a 16, caracterizado porque los tensioactivos son tensioactivos no iónicos y son seleccionados del grupo de los etoxilatos de alcoholes, de los alquilglicósidos, de los alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados, de los aminóxidos y de las alcanolamidas.
- 25 18. Agente según la reivindicación 13, caracterizado porque el agente contiene fragancias y aceites de perfume en concentraciones entre el 0,25 % en peso y el 20 % en peso, preferentemente entre el 3 % en peso y el 15 % en peso y más preferentemente entre el 5 % en peso y el 10 % en peso.
19. Agente según la reivindicación 13, caracterizado porque el agente contiene hasta el 90 % en peso de
30 sales, en particular hasta el 10 % en peso, preferentemente hasta el 5 % en peso de sales, preferentemente del grupo de las sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo de los ácidos fuertes o de los ácidos mono-, di- y policarboxílicos.
20. Agente según la reivindicación 13, caracterizado porque el agente contiene (co)espesantes del grupo
35 de las bentonitas, tensioactivos en polvo, xantanos, cauchos de polibutadieno, poliisopropenos, copolímeros de bloques, etoxilatos de arilo o etoxilatos de alquil-arilo o sustancias naturales poliméricas.
21. Agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente es un adhesivo de adherencia temporal soluble en agua y/o dispersable en agua.
- 40 22. Uso de un agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los agentes, que forman piezas y se pueden pegar, son bloques de borde convencionales con una o más fases, bloques de borde con fase de fragancias, bloques de borde con agentes blanqueadores, pastillas comprimidas, sustancias sintéticas solubles en agua o insolubles en agua que contienen principios activos, pastillas de perfumado, geles sólidos de
45 perfumado, pastillas de agentes blanqueadores, pastillas antical o pastillas de limpieza intensiva.
23. Agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente contiene aditivos de limpieza y/o de fragancias y/o blanqueadores y/o colorantes.
- 50 24. Agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente es de tipo pomada, pastoso y/o de tipo crema y con forma estable.
25. Agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la tensión superficial del agente está entre 50 y 65 mN/m, en particular por debajo de 60 mN/m.
- 55 26. Kit de limpieza de inodoros que comprende por lo menos un agente según una de las reivindicaciones anteriores y uno o más agentes que forman piezas del grupo de los bloques de borde convencionales con una o más fases, bloques de borde con fase de fragancias, bloques de borde con agentes blanqueadores, de las pastillas comprimidas, de las sustancias sintéticas solubles en agua o insolubles en agua que contienen principios activos, de

las pastillas de perfumado, de los geles sólidos de perfumado, de las pastillas de agentes blanqueadores, de las pastillas antical o de las pastillas de limpieza intensiva.

27. Uso de un agente según una de las reivindicaciones anteriores como adhesivos en frío en el sector
5 sanitario, en particular para la fijación de objetos en urinarios, lavabos o azulejos, o en cocinas, restaurantes, mataderos, instalaciones de lavado o para la aplicación en desagües o sumideros o como pasta para el alojamiento de cebos contra insectos o para la fijación en ventanas o fachadas.

28. Uso según la reivindicación 27, caracterizado porque la masa del agente aplicado sobre el objeto
10 comprende de un 3 hasta un 15 % en peso de la masa del objeto.

29. Método para producir un agente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los componentes individuales se mezclan a temperatura ambiente.