

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 368**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/34 (2006.01)
C11D 3/28 (2006.01)
C11D 3/36 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)
C11D 3/32 (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08708990 .0**
96 Fecha de presentación: **14.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2129763**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2009**

54

Título: **Producto para el tratamiento de superficies duras**

30

Prioridad:

03.04.2007 DE 102007016389

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

10.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

10.12.2012

73

Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72

Inventor/es:

**WARKOTSCH, NADINE;
MIDDELHAUVE, BIRGIT;
SCHIEDEL, MARC-STEFFEN y
LÜKEN, MATTHIAS**

74

Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 392 368 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

Producto para el tratamiento de superficies duras

5 La presente invención se refiere al sector de los productos de tratamiento de superficies duras, en especial productos de limpieza de superficies duras a productos, que protegen tales superficies de la suciedad y/o facilitan el arranque o despegado de las suciedades de dichas superficies.

10 Tanto en el sector doméstico como en el industrial se encuentran múltiples versiones de superficies duras, que están expuestas a la acción de los más variados tipos de suciedad. Cabe mencionar a título de ejemplo solamente las superficies de baldosas y azulejos, los cristales de las ventanas, los muebles de cocina y los sanitarios de cerámica. Para limpiar estas superficies se vienen utilizando desde hace mucho tiempo productos que contienen tensioactivos, cuya acción limpiadora se debe ante todo a la capacidad de los tensioactivos de solubilizar las partículas de suciedad y, de este modo, hacer que puedan soltarse o arrancarse de la superficie. Según el tipo de superficie y el tipo de suciedad es posible que dicha suciedad se pegue sobre la superficie con una fuerza formidable. Lo dicho es cumple todavía más cuando la suciedad permanece sobre la superficie durante mucho tiempo y de este modo los procesos de envejecimiento intensifican todavía más el anclaje. Como consecuencia de ello, la suciedad puede resultar muy difícil de eliminar y por consiguiente se requerirá un gran esfuerzo para limpiar la superficie. Por este motivo existe en la época más reciente una demanda cada vez más intensa de productos que mejoren no solo la fuerza limpiadora de los productos de limpieza, sino que eviten o por lo menos obstaculicen el ensuciamiento de las superficies que ya están siendo utilizadas.

25 Se han desarrollado procedimientos para diversos materiales duros con el fin de dotarlos de una protección repelente de la suciedad durante el mismo proceso de fabricación. Pero, para generar estas protecciones permanentes se requieren procedimientos costosos y por lo general solamente están disponibles en algunos materiales nuevos, cuando el fabricante ha decidido que lleven esta protección.

30 Pero aparte se han encontrado productos que permiten dotar a las superficies de protección con posterioridad y de un modo realizable en el ámbito doméstico, con el fin de que no se ensucien tan fácilmente por lo menos durante un cierto período de uso o bien que puedan limpiarse más fácilmente. Es un de interés práctico especial la facilidad y la mejora de la limpieza y la prevención del nuevo ensuciamiento en el ámbito de la cerámica sanitaria. Para limpiar la taza del inodoro (retrete) tiene que eliminarse sobre todo la cal, los sedimentos pastosos o sólidos precipitados de la orina así como los restos fecales pegados a la cerámica. Los productos habituales de limpieza del WC se suelen formular ácidos, por ejemplo con la adición de ácidos orgánicos de tipo ácido cítrico o ácido sulfámico, de modo que presenten buena eficacia contra la cal y los sedimentos de la orina. Por lo general, la eficacia limpiadora es también buena contra la suciedad fecal, de todos modos se tiene que actuar también mecánicamente, es decir, con la escobilla del WC para limpiar la superficie de la taza. Esta acción mecánica deberá ser más intensa en el caso de suciedades antiguas, ya secas, a pesar de que también la suciedad fecal reciente se puede adherir correosamente sobre materiales cerámicos.

40 Por la solicitud de patente WO 2006/005358 se conocen copolímeros formados por lo menos por un monómero vinílico aniónico, un monómero vinílico con un grupo amonio cuaternario o un grupo amino terciario y un monómero vinílico hidrófilo no iónico o un monómero vinílico polifuncionales. Estos copolímeros son idóneos como componentes antisuciedad en los productos de limpieza y son eficaces por ejemplo contra las suciedades fecales.

45 De todas maneras, con estos productos de limpieza no se puede conseguir de forma totalmente satisfactoria una limpieza de la cara interior de la taza del WC contra nuevas suciedades fecales, que tenga una larga duración y que vaya más allá de una sola utilización.

50 Otro problema puede derivarse de que los productos de limpieza de del WC se dejan actuar sobre la cerámica durante largo tiempo para disuelvan mejora la cal, a menudo varias horas o incluso durante una noche entera, con lo cual las formulaciones suelen solidificar, porque en general están pensadas para que tengan una buena adherencia a la cerámica. Cuando se dejan actuar durante largo tiempo, su superficie se convierte en una película que suele ser coloreada, debido a la coloración propia del producto, y que, después de secarse, resulta muy difícil de eliminar.

55 Las superficies duras, que están sometidas constantemente a la acción de la humedad, suelen acabar colonizadas por microorganismos, que dan lugar a la formación de biopelículas. Las biopelículas constan de una fina capa de mucílago (película), que alberga a los microorganismos (p.ej. bacterias, algas, hongos, protozoos). Este problema puede tener no solo una vertiente higiénica, sino también estética. Para contrarrestarlo se suelen emplear productos bactericidas. Pero esto a su vez puede conllevar algunos problemas debidos a las propiedades ecotoxicológicas de muchos de estos compuestos y las consiguientes limitaciones para su utilización. Por otro lado, las biopelículas contribuyen a la formación de compuestos de olor desagradable y por ello son fuentes de malos olores no deseados, en especial en el ámbito sanitario.

60

Por otro lado, los productos para tratar superficies duras han de cumplir otros requisitos. Es importante, por ejemplo, que después del tratamiento de la superficie no resulte perjudicado su aspecto. Se trata en especial de conservar el brillo de las superficies, que en su estado original o limpio tienen un gran brillo y de evitar los residuos del producto de tratamiento, por ejemplo en forma de rayas, vetas o ráfagas.

Finalmente existe demanda de procedimientos y productos que puedan conferir protección antisuciedad a las superficies duras y/o facilitar la eliminación de la suciedad, en los que estos efectos se puedan conseguir a discreción en un solo procedimiento de tratamiento específico de la superficie o bien en el curso de un procedimiento de limpieza habitual.

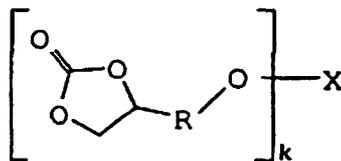
En la solicitud de patente internacional WO 2005/058863 se describen carbonatos y ureas cíclicos así como productos de reacción de estos compuestos con polímeros que contienen grupos hidroxilo o amino. En el documento se describen también procedimientos para modificar superficies, que consiste en poner en contacto dichas superficies con dichos productos de reacción. Sin embargo no se indican en este documento los efectos ni las posibilidades de aplicación de los mismos.

El cometido de la invención es, pues, superar los inconvenientes del estado de la técnica que se han descrito en la introducción. El cometido consiste en especial en mejorar la eliminabilidad de la suciedad fecal y de las biopelículas de las superficies duras, en especial de la taza del WC, así como la prevención de la nueva formación de tales suciedades en dichas superficies.

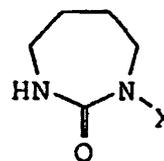
Ahora se ha encontrado que determinados carbonatos y ureas cíclicos reactivos y determinados polímeros que pueden obtenerse a partir de los mismos son apropiados para proteger de la suciedad las superficies que se tratan con ellos y/o para facilitar la eliminación de las suciedades pegadas a la superficie.

Es, pues, objeto de la presente invención un producto para el tratamiento de una superficie dura, que contiene:

a) uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II



I



II

en las que:

R significa un resto alquileo C₁-C₁₂;

k significa un número mayor que 0,

X significa CO-CH=CH₂, CO-C(CH₃)=CH₂, CO-O-arilo, (alquileo C₂-C₆)-SO₂-CH=CH₂, o CO-NH-R¹ y

R¹ significa alquilo C₁-C₃₀, halogenalquilo C₁-C₃₀, hidroxialquilo C₁-C₃₀, (alquiloxi C₁-C₆)-alquilo C₁-C₃₀, (alquil C₁-C₆)-carboniloxi-alquilo C₁-C₃₀, amino-alquilo C₁-C₃₀, mono- o di(alquil C₁-C₆)-amino-alquilo C₁-C₃₀, amonio-alquilo C₁-C₃₀, polioxialquileo-alquilo C₁-C₃₀, polisiloxanil-alquilo C₁-C₃₀, (met)acrililoxi-alquilo C₁-C₃₀, sulfono-alquilo C₁-C₃₀, fosfono-alquilo C₁-C₃₀, di(alquil C₁-C₆)-fosfono-alquilo C₁-C₃₀, fosfonato-alquilo C₁-C₃₀, di(alquil C₁-C₆)-fosfonato-alquilo C₁-C₃₀ o un resto sacárido,

pero, en la fórmula I, X solo tiene este significado, cuando k significa el número 1 ó

en el caso, en que k adopte un valor superior a 1, X significa:

(i) el resto de una poliamina, a la que se une la parte de la fórmula indicada entre corchetes a través de grupos (CO)NH o

(ii) un esqueleto polimérico, al que se une la parte de la fórmula indicada entre corchetes a través de grupos (CO), NH-(alquileo C₂-C₆)-O(CO) o (CO)-O-(alquileo C₂-C₆)-O(CO) o

(iii) un esqueleto polimérico, al que se une la parte de la fórmula indicada entre corchetes a través de grupos (CO)-polisiloxanil-alquilo C₁-C₃₀,

y/o un polímero, que puede obtenerse por reacción de un sustrato polimérico, provisto de grupos funcionales elegidos entre grupos hidroxilo y grupos amino primarios y secundarios, con uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II,

b) por lo menos un tensioactivo y

c) eventualmente agua y/o otros componentes habituales compatibles con los ingredientes habituales de productos de limpieza o tratamiento de superficies, por lo menos un componente se elige entre el grupo formado por los ácidos, espesantes y disolventes no acuosos.

5 En el sentido de la presente invención, las superficies duras son por ejemplo las superficies de materiales de tipo piedra o cerámica, los plásticos termoendurecidos, el vidrio o el metal. Las superficies duras pueden ser por ejemplo paredes, superficies industriales, pavimentos u objetos sanitarios. La invención se refiere en especial a superficies de cerámica, con preferencia de cerámica sanitaria y muy en especial a tazas de inodoro.

10 Se entiende por suciedades en el sentido de la invención en especial la suciedad fecal y/o las biopelículas.

El uso de los compuestos de las fórmulas generales I o II mejora en especial la eficacia limpiadora de los productos de limpieza de superficies duras y tiene como efecto que las superficies tratadas o limpiadas con ellos se perciban como limpias durante un tiempo más prolongado.

15 En especial cuando se emplean los compuestos de las fórmulas generales I o II como ingredientes de productos de limpieza, estos podrán producir una mejora de la capacidad limpiadora, que se traducirá en una mayor facilidad de eliminación de la suciedad y también en una menor tendencia al nuevo ensuciamiento.

20 Se supone que la eficacia de los compuestos de las fórmulas generales I o II contra la formación de biopelículas se debe atribuir a su acción bacteriostática, que obstaculiza la colonización de las superficies por parte de los microorganismos e impide su anclaje y su propagación en dichas superficies. Dado que no se ha observado efecto bactericida alguno en estos compuestos, no están sujetos a los inconvenientes mencionados en la introducción para el uso de bactericidas.

25 Se ha observado también que son posibles tanto la eliminación más fácil y más rápida de la suciedad fecal como un mejor enjuague que elimina los productos de limpieza (coloreados) secos propiamente dichos, cuando a la formulación del producto de limpieza se le añade uno de los compuestos de las fórmulas generales I o II. Como hipótesis de trabajo se supone que los productos de limpieza, que contienen estos compuestos, forman durante la aplicación una película fina y resistente sobre las superficies cerámicas, que puede hincharse con el agua en el momento del enjuague. Si la sustancia fecal entra en contacto con esta película, entonces la suciedad puede eliminarse en la siguiente acción de enjuague sin emplear una fuerza mecánica notable. Por lo general se consigue por la simple acción mecánica del agua de enjuague, sin que sea necesaria la utilización adicional de la escobilla del inodoro. Si se deja que las formulaciones de limpieza coloreadas actúen sobre la superficie durante un tiempo prolongado y de este modo la formulación se seca en un cierto grado, a pesar de ello la película coloreada resultante puede eliminarse fácilmente por completo con la siguiente operación de enjuague.

40 Pertenecen a los sustratos poliméricos mencionados en especial los alcoholes polivinílicos, las polialquilenaminas, por ejemplo las polietileniminas, polivinilaminas, polialilaminas, polietilenglicoles, quitosano, resinas de poliamida-epiclorhidrina, poliaminoestirenos, polisiloxanos sustituidos con grupos aminoalquilo terminales o laterales, péptidos, polipéptidos, proteínas y sus mezclas.

45 Los sustratos poliméricos especialmente preferidos se eligen entre las polietileniminas de pesos moleculares comprendidos entre 5 000 y 100 000, entendiéndose por peso molecular el promedio de la masa (media ponderal del peso molecular), los compuestos de la fórmula $\text{NH}_2\text{-}[\text{CH}_2]_m\text{-(Si(CH}_3)_2\text{O)}_n\text{Si(CH}_3)_2\text{-}[\text{CH}_2]_o\text{-R}'$, en la que m es un número de 1 a 10, con preferencia de 1 a 5, con preferencia especial de 1 a 3, n es un número de 1 a 50, con preferencia de 30 a 50, o es un número de 0 a 10, con preferencia de 1 a 5, con preferencia especial de 1 a 3 y en la que R' es H, alquilo C_{1-22} , un grupo amino o amonio y los compuestos de la fórmula $\text{NH}_2\text{-}[\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{O}]_l\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}]_m\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)O}]_n\text{-R}''$, en la que l, m y n con independencia entre sí son números de 0 a 50, con la condición de que la suma de l+m+n adopte un valor de 5 a 100, en especial de 10 a 50, con preferencia de 10 a 30, con preferencia especial e 10 a 20 y R'' significa H, un grupo alquilo C_{1-22} , aminoalquilo C_{1-22} o amonioalquilo C_{1-22} , y sus mezclas.

55 Entre los polímeros son preferidos los que pueden obtenerse por reacción del sustrato polimérico con un compuesto de la fórmula general I, en la que k es el número 1, o de la fórmula general II. Son también preferidos los polímeros que pueden obtenerse por reacción del sustrato polimérico con cantidades molares iguales, referidas al contenido de grupos hidroxilo y de grupos amino primarios y secundarios, del compuesto de la fórmula general I, en la que k es el número 1, o de la fórmula general II.

El compuesto de la fórmula I se elige con preferencia entre:

60 4-feniloxicarboniloximetil-2-oxo-1,3-dioxolano,
4-(4-feniloxicarboniloxi)butil-2-oxo-1,3-dioxolano,
acrilato de 2-oxo-1,3-dioxolan-4-il-metilo,
metacrilato de 2-oxo-1,3-dioxolan-4-il-metilo,
acrilato de 4-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)-butilo,
65 metacrilato de 4-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)-butilo,

4-(vinilsulfoniletiloxi)-butil-2-oxo-1,3-dioxolano y sus mezclas.

Son ejemplos de compuestos idóneos de las fórmulas generales I o II y de los polímeros que pueden obtenerse por reacción con sustratos poliméricos los que se han descrito en la solicitud de patente internacional WO 2005/058863. En este documento se encontrarán además ejemplos de procedimientos de obtención de estos compuestos.

La utilización pueden tener lugar en el contexto de un procedimiento de tratamiento de una superficie dura, de modo que se pongan en contacto uno o varios de los productos empleados según la invención, en especial en presencia de un tensioactivo, con la superficie a tratar.

Es también objeto de la invención es un procedimiento de tratamiento de una superficie dura, en el que la superficie se pone en contacto con un producto de la invención.

Este procedimiento puede llevarse a la práctica como procedimiento específico de tratamiento de la superficie, en especial para dotarla de propiedades repelentes de la suciedad. Para ello se trata la superficie con un producto con preferencia acuoso, que contiene por lo menos un tensioactivo aparte de los compuestos empleados según la invención y descritos previamente. El tensioactivo se elige de manera que no pueda interaccionar negativamente con los compuestos empleados según la invención.

El procedimiento de la invención se lleva a la práctica con preferencia de modo que uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II y/o el polímero, que se obtiene por reacción de un sustrato polimérico provistos de grupos funcionales elegidos entre grupos hidroxilo y grupos amino primarios y secundarios, con uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II, y el tensioactivo se reparten sobre la superficie y después de un tiempo de acción de 1 a 10 minutos se enjuagan de nuevo o bien se dejan secar sobre dicha superficie.

En una forma preferida de ejecución del procedimiento, la puesta en contacto se realiza a una temperatura de 5 a 50°C, en especial de 15 a 35°C.

En una forma especialmente preferida de ejecución, el procedimiento de la invención constituye un procedimiento de limpieza, que sirve para limpiar una superficie.

En una forma especialmente preferida de ejecución del procedimiento de la invención el o los compuestos de las fórmulas generales I y/o II y/o el polímero, que se obtiene por reacción de un sustrato polimérico, provisto de grupos funcionales elegidos entre grupos hidroxilo y grupos amino primario y secundario, con uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II, en su condición de ingredientes de un producto de limpieza acuoso provisto de un tensioactivo se ponen en contacto con la superficie a tratar. En el producto están presentes con preferencia uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II y/o un polímero, que puede obtenerse por reacción de un sustrato polimérico, provisto de grupos funcionales elegidos entre grupos hidroxilo y grupos amino primario y secundario, con uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II, en cantidades del 0,01 al 50 % en peso, con preferencia del 0,2 al 15 % en peso y en especial del 0,5 al 5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.

En una forma especial de ejecución de la invención, los productos pueden contener por lo menos un ingrediente elegido entre el grupo formado por los ácidos, los espesantes y los disolventes no acuosos.

El producto de la invención es con preferencia un producto de limpieza, en especial un producto de limpieza para cerámica, con preferencia especial para la cerámica sanitaria.

Estos productos pueden utilizarse en un procedimiento de limpieza de las superficies del WC, gracias al cual pueden eliminarse con mayor facilidad en especial la suciedad fecal y/o las biopelículas. Otra forma de ejecución de la invención se refiere, pues, a un procedimiento para mejorar la eliminación de la suciedad fecal y/o de las biopelículas de las tazas del inodoro, en este procedimiento se reparte en especial un producto de limpieza de la invención sobre la superficie de la taza y después de un tiempo de actuación de por ejemplo de 1 a 10 minutos se elimina por enjuague o bien se deja secar sobre la superficie.

Los productos de la invención pueden contener además los ingredientes habituales de productos de limpieza que se emplean para el tratamiento de superficies duras, en el supuesto de que no interaccionen negativamente con los compuestos empleados según la invención.

Como ingredientes diversos se toman en consideración los ácidos y además los espesantes y disolventes no acuosos, por ejemplo los compuestos filmógenos, los ingredientes activos antimicrobianos, las sustancias soporte (builder), los inhibidores de corrosión, los quelantes, los compuestos alcalinos, los conservantes, los blanqueantes, las enzimas, las fragancias y los colorantes. En total, los ingredientes diversos no deberían superar el 30 % en peso, sino que deberían situarse con preferencia entre el 0,01 y el 30 % en peso, en especial entre el 0,2 y el 15 % en peso.

Los productos de la invención contienen por lo menos un tensioactivo, que se elige entre los tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros, catiónicos y mezclas de los mismos.

5 Como tensioactivos aniónicos son adecuados con preferencia los (alquil C₈-C₁₈)-bencenosulfonatos, en especial los que tienen aprox. 12 átomos de C en la parte alquilo, los (alcano C₈-C₂₀)-sulfonatos, los sulfatos de monoalquilo C₈-C₁₈, los poliglicoletersulfatos de alquilo C₈-C₁₈ que tienen de 2 a 6 unidades de óxido de etileno (EO) en la parte éter y los sulfosuccinatos de mono- y di-(alquilo C₈-C₁₈). Pueden utilizarse también los (α-olefina C₈-C₁₈)-sulfonatos, los ácidos grasos C₈-C₁₈ sulfonados, en especial el dodecilmecenosulfonato, los amidoetersulfato de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂, los poliglicoletercarboxilatos de alquilo C₈-C₁₈, las N-(acil C₈-C₁₈)-tauridas, los N-sarcosinatos C₈-C₁₈ y los setionatos de alquilo C₈-C₁₈ y sus mezclas. Los tensioactivos aniónicos se emplean con preferencia en forma de sales sódicas, pero pueden estar también presentes en forma de otras sales alcalinas o alcalinotérreas, por ejemplo sales de magnesio, también en forma de sales de amonio o mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio, en el caso de los sulfonatos también en forma de sus ácidos correspondientes, p.ej. el ácido dodecilmecenosulfónico. Los ejemplos de semejantes tensioactivos son el (alquilo de coco)sulfato sódico, sec-alcanosulfonato sódico con aprox. 15 átomos de C y el dioctilsulfosuccinato sódico. Han demostrado ser especialmente indicados los (alquil graso)sulfatos sódicos y los (alquil graso)-2EO-etersulfatos sódicos que tienen de 12 a 14 átomos de C.

20 Como tensioactivos no iónicos cabe mencionar en especial ante todo los (alcohol C₈-C₁₈)-poliglicoléteres, es decir, los alcoholes etoxilados y/o propoxilados que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en la parte alquilo y llevan de 2 a 15 unidades de óxido de etileno (EO) y/o de óxido de propileno (PO), los glicolésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₁₈ que llevan de 2 a 15 EO, por ejemplo los ésteres de ácidos grasos de sebo +6 EO, las amidas de ácidos grasos etoxiladas que tienen de 12 a 18 átomos de C la parte del ácido graso y de 2 a 8 EO, los óxidos de amina de cadena larga que tienen de 14 a 20 átomos de C y los alquilpoliglicósidos de cadena larga que tienen de 8 a 14 átomos de C en la parte alquilo y de 1 a 3 unidades glicósido. Son ejemplos de tales tensioactivos el alcohol oleil-cetílico con 5 EO, el nonilfenol con 10 EO, la dietanolamida del ácido láurico, el óxido de (alquilo de coco)dimetilamino y el poliglucósido de (alquilo de coco) que tiene en promedio 1,4 unidades de glucosa. Se emplean con preferencia especial el poliglicoléter de (alcohol graso C₈₋₁₈) que tiene en especial de 2 a 8 EO, por ejemplo el éter de alcohol graso C₁₂+7 EO, los (alquil C₈₋₁₀)poliglucósidos con 1 - 2 unidades de glicósido.

30 Los tensioactivos anfóteros apropiados son por ejemplo las betaínas de la fórmula (R^{III})(R^{IV})(R^V)N⁺CH₂COO⁻, en la que R^{III} significa un resto alquilo de 8 a 25 átomos de carbono, con preferencia de 10 a 21 átomos de carbono, eventualmente interrumpido por heteroátomos o grupos de heteroátomos, y R^{IV} y R^V significan restos alquilo 1 a 3 átomos de carbono iguales o diferentes, en especial la (alquil C₁₀-C₁₈)-dimetilcarboximetilbetaína y la (alquil C₁₁-C₁₇)-amidopropil-dimetilcarboximetilbetaína.

35 Los tensioactivos catiónicos apropiados son entre otros los compuestos de amonio cuaternario de la fórmula (R^{VI})(R^{VII})(R^{VIII})(R^{IX})N⁺X⁻, en la que de R^{VI} a R^{IX} significan cuatro restos alquilo iguales o diferentes, en especial dos de cadena larga y dos de cadena corta, y X⁻ significa un anión, en especial un ion halogenuro, por ejemplo el cloruro de didecilmecenosulfonato, el cloruro de alquilbencil-didecilmecenosulfonato y sus mezclas.

45 En una forma preferida de ejecución, el producto contiene como ingredientes tensioactivos solamente uno o varios tensioactivos aniónicos, con preferencia los (alquil C₈-C₁₈)-sulfatos y/o los (alquil C₈-C₁₈)-etersulfatos y/o uno o varios tensioactivos no iónicos, con preferencia los (alcohol graso C₈₋₁₈)-poliglicoléteres que llevan de 2 a 8 EO y/o los (alquil C₈₋₁₀)-poliglucósidos que llevan 1 - 2 unidades glicósido.

Los productos de la invención contienen tensioactivos con preferencia en cantidades del 0,01 al 30 % en peso, en especial del 0,2 al 15 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.

50 Los productos de la invención pueden contener además uno o varios ácidos. Como ácidos son indicados en especial los ácidos orgánicos, por ejemplo los ácidos fórmico, acético, cítrico, glicólico, láctico, succínico, adípico, málico, tartárico y glucónico y también el ácido amidosulfónico. Pueden utilizarse también ácidos inorgánicos, por ejemplo los ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y nítrico o sus mezclas. Son especialmente preferidos los ácidos elegidos entre el grupo formado por los ácidos amidosulfónico, cítrico, láctico y fórmico. Se emplean con preferencia en cantidades del 0,01 al 30 % en peso, con preferencia especial del 0,2 al 15 % en peso.

60 En otra forma preferida de ejecución, un producto de la invención contiene un espesante. Para ello se toman en consideración fundamentalmente todos los reguladores de viscosidad empleados habitualmente en los detergentes y productos de limpieza del estado de la técnica, por ejemplo los espesantes orgánicos naturales (agar-agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de algarroba, almidón, dextrinas, gelatina y caseína), los productos naturales modificados por química orgánica (carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroxietil- y -propilcelulosa y similares, éteres de flor de harina), espesantes orgánicos totalmente sintéticos (compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, polímeros vinílicos, ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas) y espesantes inorgánicos (ácidos polisilícicos, minerales de arcilla, por ejemplo la montmorillonita, las zeolitas, ácidos silícicos). Se cuentan entre los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos por ejemplo los

homopolímeros del ácido acrílico de peso molecular elevado, reticulados con un polialqueniolpoliéter, en especial un éter de alilo de la sacarosa, pentaeritrita o propileno (denominación INCI según el International Dictionary of Cosmetic Ingredients, de The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA): Carbomer), que pueden denominarse también polímeros carboxivinílicos. Estos ácidos poliacrílicos son productos comerciales suministrados entre otros por la empresa 3V Sigma con la marca Polygel[®], p.ej. Polygel[®] DA, y por la empresa BF Goodrich con la marca Carbopol[®], p.ej. el Carbopol[®] 940 (peso molecular aprox. 4.000.000), Carbopol[®] 941 (peso molecular aprox. 1.250.000) o Carbopol[®] 934 (peso molecular aprox. 3.000.000). Se incluyen también dentro de este grupo los siguientes copolímeros de ácido acrílico: (i) los copolímeros de dos o más monómeros del grupo formado por el ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, formados con preferencia por reacción con alcanos C₁₋₄ (INCI: Acrylates Copolymer), a los que pertenecen por ejemplo los copolímeros del ácido metacrílico, el acrilato de butilo y el metacrilato de metilo (denominación CAS, según el Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) o el acrilato de butilo y el metacrilato de metilo (CAS: 25852-37-3) y se suministran por ejemplo con los nombres comerciales de Aculyn[®] y Acusol[®] por la empresa Rohm & Haas y con el nombre comercial de Tego[®] Polymer por la empresa Degussa (Goldschmidt), p.ej. los polímeros aniónicos no asociativos Aculyn[®] 22, Aculyn[®] 28, Aculyn[®] 33 (reticulado), Acusol[®] 810, Acusol[®] 820, Acusol[®] 823 y Acusol[®] 830 (CAS: 25852-37-3); (ii) los copolímeros de ácido acrílico de peso molecular elevado, reticulados, a los que pertenecen por ejemplo los copolímeros de los acrilatos de alquilo C₁₀₋₃₀ reticulados con un éter de alilo de la sacarosa o de la pentaeritrita, con uno o más monómeros del grupo formado por el ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, formados con preferencia por reacción con alcanos C₁₋₄ (INCI: Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) y se suministran por ejemplo con el nombre comercial de Carbopol[®] por la empresa B.F. Goodrich, p.ej. el Carbopol[®] ETD 2623 hidrofugado y el Carbopol[®] 1382 (INCI: Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) y también el Carbopol[®] AQUA 30 (antes llamado Carbopol EX 473). Otros espesantes son los polisacáridos y heteropolisacáridos, en especial las gomas de polisacárido, por ejemplo la goma arábiga, el agar, los alginatos, el carragenano y sus sales, el guar, el guarano, el tragacanto, el gelano, el ramsano, el dextrano o el xantano y sus derivados, p.ej. el guar propoxilado, así como sus mezclas. Otros espesantes de tipo polisacárido, por ejemplo los almidones y derivados de celulosa, pueden utilizarse de modo alternativo, pero con preferencia de modo adicional a las gomas de polisacárido, por ejemplo los almidones de los orígenes más diversos y los derivados de almidón, p.ej. el hidroxietilalmidón, el éster fosfato de almidón o el acetato de almidón, o la carboximetilcelulosa o su sal sódica, las metil-, etil-, hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxipropil-metil- o hidroxietil-metil-celulosa o el acetato de celulosa. Un espesante polisacárido especialmente preferido es le heteropolisacárido aniónico microbiano goma xantano, producido por el *Xanthomonas campestris* y otras especies más en condiciones aeróbicas, que tiene un peso molecular de 2-15x 10⁶ y que la empresa Kelco por ejemplo suministra con los nombres comerciales de Keltrol[®] y Kelzan[®] o y también la empresa Rhodia con el nombre comercial de Rhodopol[®]. Como espesantes pueden utilizarse también los silicatos laminares. Entre ellos se cuentan por ejemplo los silicatos laminares de magnesio o de sodio-magnesio que la empresa Solvay Alkali suministra con el nombre comercial de Laponite[®], en especial la Laponite[®] RD o la Laponite[®] RDS, así como los silicatos de magnesio que suministra la empresa Süd-Chemie, sobre todo el Optigel[®] SH.

En una forma preferida de ejecución, el producto de la invención contiene del 0,01 al 30 % en peso, en especial del 0,2 al 15 % en peso de un espesante, con preferencia de un espesante de tipo polisacárido, por ejemplo la goma xantano.

Los productos de la invención pueden contener disolventes, en especial agua y/o disolventes no acuosos, con preferencia disolventes orgánicos solubles en agua. Entre ellos se cuentan por ejemplo los alcoholes de bajo peso molecular y/o los eteralcoholes, entendiéndose por alcoholes inferiores en el sentido de esta invención los alcoholes C₁₋₆ lineales o ramificados. Como alcoholes se emplean en el especial etanol, isopropanol y n-propanol. Como eteralcoholes se toman en consideración los compuestos de hasta 10 átomos de C, que tengan suficiente solubilidad en agua. Los ejemplos de este tipo de eteralcoholes son el monobutiléter del etilenglicol, monobutiléter del propilenglicol, monobutiléter del dietilenglicol, monotert-butiléter del propilenglicol y monoetiléter del propilenglicol, entre ellos son preferidos a su vez el monobutiléter del etilenglicol y el monobutiléter del propilenglicol. En una forma preferida de ejecución se emplea el etanol como disolvente. Los disolventes pueden estar presentes en el producto de limpieza en una cantidad del 0,01 al 30 % en peso, con preferencia del 0,2 al 15 % en peso.

Los productos de la invención pueden contener además compuestos filmógenos, que contribuyen a mejorar la humectación de la superficie. Se toman en consideración fundamentalmente todos los polímeros filmógenos empleados en los detergentes y productos de limpieza del estado de la técnica. Sin embargo, el compuesto filmógeno se emplea con preferencia entre el grupo formado por el polietilenglicol, derivados de polietilenglicol y mezclas de los mismos, con preferencia los que tienen un peso molecular comprendido entre 200 y 20.000.000, con preferencia especial entre 5.000 y 200.000. El compuesto filmógeno se emplea con ventaja en una cantidad del 0,01 al 30 % en peso, en especial del 0,2 al 15 % en peso.

Los productos de la invención pueden contener también uno o varios ingredientes activos antimicrobianos con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 1 % en peso, en especial entre el 0,05 y el 0,5 % en peso, con preferencia especial entre el 0,1 y el 0,3 % en peso. Los ingredientes activos antimicrobianos apropiados se eligen con preferencia entre los grupos de los alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos o sus sales, carboxilatos, amidas de ácidos, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales y formales oxigenados, nitrogenados, benzamidas, isotiazoles y sus derivados como la isotiazolina y la isotiazolinona, los derivados de flalimida, derivados de piridina, compuestos tensioactivos antimicrobianos, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, carbamato de yodo-2-propinil-butilo, yodo, yodóforos, compuestos peroxi. Los ingredientes activos antimicrobianos preferidos se eligen entre el grupo formado por el etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timoles, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metileno-bis(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, diclorhidrato de la N,N'-(1,10-decanodildi-1-piridinil-4-ilideno)-bis-(1-octano-amina), N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecano-diimidaamida, compuestos tensioactivos cuaternarios antimicrobianos, guanidinas. Los compuestos tensioactivos cuaternarios de acción antimicrobiana preferidos contienen grupos amonio, sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio. Pueden emplearse también aceites etéreos de acción antimicrobiana, que proporcionan al mismo tiempo fragancia al producto de limpieza. Los ingredientes activos antimicrobianos especialmente preferidos se eligen entre el grupo formado por el ácido salicílico, los tensioactivos cuaternarios, en especial el cloruro de benzalconio, los compuestos peroxo, en especial el peróxido de hidrógeno, los hipocloritos de metales alcalinos y las mezclas de los mismos.

En los productos de la invención pueden utilizarse sustancias soporte (builder) solubles en agua y/o insolubles en agua. Son preferidas las sustancias soporte solubles en agua, porque por lo general muestran menos tendencia a dejar residuos sobre las superficies duras. Las sustancias soporte que pueden añadirse en el contexto de la invención son los ácidos policarboxílicos de peso molecular bajo y sus sales, los homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales, el ácido cítrico y sus sales, los carbonatos, los fosfatos y los silicatos. Se cuentan entre las sustancias soporte insolubles en agua las zeolitas, que también pueden utilizarse, al igual que las mezclas de las sustancias soporte recién nombradas.

Los inhibidores de corrosión apropiados son por ejemplo las siguientes sustancias que se nombrarán con la denominación INCI: ciclohexilamina, fosfato de diamonio, oxalato de dilitio, dimetilaminometilpropanol, oxalato dipotásico, fosfato dipotásico, fosfato disódico, pirofosfato disódico, tetrapropenilsuccinato disódico, fosfato de hexoxietildietilamonio, nitrometano, silicato potásico, aluminato sódico, hexametafosfato sódico, metasilicato sódico, molibdato sódico, nitrito sódico, oxalato sódico, silicato sódico, estearamidopropil-dimeticona, pirofosfato tetrapotásico, pirofosfato tetrasódico, triisopropanolamina.

Los quelantes, también llamados secuestrantes, son sustancias capaces de formar complejos e inactivar a los iones metálicos, evitando sus efectos molestos en la estabilidad y el aspecto de los productos, por ejemplo turbidez. Por un lado es importante complejar los numerosos compuestos incompatibles con los iones de calcio y de magnesio de las aguas duras. La formación de complejos de los iones de metales pesados, como el hierro o el cobre, retrasa la descomposición oxidante del producto acabado. Son idóneos por ejemplo los siguientes secuestrantes que se nombran con la denominación INCI: ácido aminotrimetileno-fosfónico, ácido beta-alanina-diacético, EDTA cálcico disódico, ácido cítrico, ciclodextrina, ácido ciclohexanodiaminatetraacético, citrato de diamonio, EDTA de diamonio, ácido dietilenotriaminapentametileno-fosfónico, EDTA dipotásico, azacicloheptanodifosfonato disódico, EDTA disódico, pirofosfato disódico, EDTA, ácido etidróico, ácido galactárico, ácido glucónico, ácido glucurónico, HEDTA, hidroxipropilciclodextrina, metilciclodextrina, trifosfato pentapotásico, aminotrimetileno-fosfonato pentasódico, etilendiaminatetrametileno-fosfonato pentasódico, pentetato pentasódico, trifosfato pentasódico, ácido pentético, ácido fítico, citrato potásico, EDTMP potásico, gluconato potásico, polifosfato potásico, óxido de trisfosfometilamina potásica, ácido ribónico, quitosanometileno-fosfonato sódico, citrato sódico, dietilenotriaminapentametileno-fosfonato sódico, dihidroxietilglicinato sódico, EDTMP sódico, gluceptato sódico, gluconato sódico, glicereth-1 polifosfato sódico, hexametafosfato sódico, metafosfato sódico, metasilicato sódico, fitato sódico, polidimetilglicinofenol-sulfonato sódico, trimetafosfato sódico, TEA-EDTA, TEA-polifosfato, tetrahidroxietil-etilendiamina, tetrahidroxipropil-etileno-diamina, etidronato potásico, pirofosfato tetrapotásico, EDTA tetrasódico, etidronato tetrasódico, pirofosfato tetrasódico, EDTA tripotásico, dicarboximetilalaninato trisódico, EDTA trisódico, HEDTA trisódico, NTA trisódico y fosfato trisódico.

Los productos de la invención pueden contener también compuestos alcalinos. Como bases pueden estar presentes en los productos de la invención con preferencia las del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en especial el carbonato sódico y el hidróxido sódico. Pueden utilizarse también el amoníaco y/o las alcanolaminas que tengan como máximo 9 átomos de C en la molécula, con preferencia las etanolaminas, en especial la monoetanolamina.

Los productos de la invención pueden contener también conservantes. Como tales pueden utilizarse fundamentalmente las sustancias mencionadas en el apartado de los ingredientes activos antimicrobianos.

65

Los productos de la invención pueden contener también blanqueantes. Los blanqueantes idóneos incluyen a los peróxidos, perácidos y/o perboratos, es especialmente preferido el peróxido de hidrógeno. En cambio, el hipoclorito sódico es menos preferido en los productos de limpieza que son formulaciones ácidas porque liberan vapores de gas cloro que son tóxicos, sin embargo puede utilizarse en los productos de limpieza, cuyo pH sea básico. En determinadas circunstancias, aparte del blanqueante puede estar también presente un activador de blanqueo.

El producto de la invención puede contener también enzimas, con preferencia proteasas, lipasas, amilasas, hidrolasas y/o celulasas. Pueden incorporarse al producto por cualquier método consolidado del estado de la técnica. En el caso de productos líquidos o de forma de gel son adecuadas en especial las soluciones de enzimas, de modo ventajoso lo más concentradas posible, anhidras y/o con estabilizadores. Como alternativa se pueden encapsular las enzimas, por ejemplo por secado de atomización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero, con preferencia natural, o bien pueden incorporarse en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas, en las que las enzimas se halla atrapadas como dentro de un gel solidificado, o las del tipo núcleo-cáscara, en las que el núcleo provisto de la enzima se reviste con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. A las capas del revestimiento pueden incorporarse además otras sustancias activas, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Las cápsulas de este tipo se fabrican por métodos de por sí conocidos, por ejemplo en procesos de granulación de vibración o de rotación o de lecho fluidizado. Es ventajoso que estos granulados estén libres de polvillo, por ejemplo por aplicación sobre los mismos de polímeros filmógenos, y que gracias al recubrimiento sean estables al almacenaje.

Los productos provistos de enzimas pueden contener también estabilizadores enzimáticos para proteger la enzima contenida en el producto de la invención de los deterioros de tipo inactivación, desnaturalización o descomposición, debidos a factores físicos, a la oxidación o a la descomposición proteolítica. Como estabilizadores enzimáticos son apropiados en especial atendiendo en cada caso al tipo de enzima empleado: el clorhidrato de la benzamidina, el bórax, el ácido bórico, los ácidos borónicos y sus sales o ésteres, sobre todo los derivados que llevan grupos aromáticos, por ejemplo los ácidos fenilborónicos o sus sales y ésteres; los aldehídos peptídicos (oligopéptidos con extremo C reducido), los aminoalcoholes, por ejemplo la mono-, di-, trietanol- y propanolamina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos de hasta 12 átomos de C, por ejemplo el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o las sales de dichos ácidos; los amidoalcoxilatos de ácidos grasos de grupos terminales cerrados; los alcoholes alifáticos inferiores y sobre todo los polioles, por ejemplo la glicerina, etilenglicol, propilenglicol o sorbita; también los reductores y antioxidantes, por ejemplo el sulfito sódico y los azúcares reductores. Otros estabilizadores apropiados son conocidos por el estado de la técnica. Son preferidas las combinaciones de estabilizadores, por ejemplo la combinación de polioles, ácido bórico y/o bórax, la combinación de ácido bórico o borato, sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o compuestos poliamino y con sales reductoras.

Como ingredientes diversos, el producto de la invención puede contener finalmente una o varias fragancias y/o uno o varios colorantes. Como colorantes pueden utilizarse tanto los colorantes solubles en agua como los solubles en aceite, pero deberá tenerse en cuenta por un lado si son compatibles con los demás ingredientes, por ejemplo blanqueantes, y por otro lado el colorante empleado no debería permanecer sustantivo (sólido) sobre las superficies, en especial sobre la cerámica del WC, después de un período de acción prolongado. La elección de la fragancia apropiada solo está limitada por las posibles interacciones con los demás componentes del producto de limpieza.

La fabricación de los productos de la invención puede realizarse del modo que los expertos ya conocen, mezclando entre sí de modo apropiado los componentes que lleva el producto.

Los productos de la invención, que están diseñados con preferencia como productos de limpieza, se aplican al tratamiento de superficies duras de la cerámica sanitaria. Por un lado pueden utilizarse para dotar de protección repelente de la suciedad a dichas superficies y para reducir la nueva aparición de suciedad en las mismas y por otro lado para permitir una limpieza más rápida y más profunda de las superficies sucias.

En una forma preferida de ejecución de la invención, los productos sirven eliminar mejor la suciedad fecal y/o las biopelículas de las superficies de la taza del inodoro y/o para reducir la nueva aparición de suciedad en tales superficies en forma de suciedad fecal y/o biopelículas. Para ello se reparte el producto sobre la superficie y después de un período de actuación de 1 a 10 minutos se enjuaga de nuevo o bien se deja secar. Después del tratamiento de la superficie por este método es más fácil eliminar la suciedad fecal, incluso sin recurrir a una herramienta mecánica, como pueda ser la escobilla del WC. Por otro lado, los restos de productos de limpieza que eventualmente se hayan secado podrán eliminarse por enjuague con mayor facilidad.

Ejemplos de ejecución

Como ejemplos de composiciones con espesante se formulan tres productos de limpieza ácidos para WC, de E1 a E3, con diferentes cantidades del polímero empleado según la invención. En cambio, la formulación comparativa V1 no contiene este polímero.

composición [% en peso]	E1	E2	E3	V1
polímero ¹⁾	1	3	10	0
etoxilato de alcohol graso C12 + 7 EO	3	3	3	3
sulfato de octilo	2	2	2	2
Keltrol ASX-T (goma xantano)	0,3	0,3	0,3	0,3
ácido cítrico	5	5	5	5
colorante azul	0,1	0,1	0,1	0,1
etanol	3	3	3	3
perfume	0,2	0,2	0,2	0,2
agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

¹⁾ producto de reacción de un compuesto de la fórmula I, en la que k es el número 1, R es CH₂, X es CO-NH-(CH₂CH₂)₁₉(CH₂CH(CH₃)O)CH₃, con polietilenimina (PM = 25.000)

Con estas formulaciones se realizan los ensayos de potencia limpiadora de la suciedad fecal y de facilidad de eliminación por enjuague. Para ello en primer lugar se limpia en cada caso a fondo con la escobilla del inodoro y una lechada de fregar Ata una taza convencional de tipo V&B, se enjuaga y se deja secar.

5 Para valorar la potencia limpiadora se aplica seguidamente una de las formulaciones limpiadoras de inodoro de la invención E1-E3 o la formulación comparativa V1, se reparten por la superficie, se dejan actuar durante 5 min y se enjuagan. Después se aplica una suciedad fecal artificial (mezcla de biomasa bacteriana, fibras de material de pared celular vegetal, glicerina y una solución acuosa, con arreglo a la patente DE 103 57 232 B3), se deja secar durante 10 30 minutos y se enjuaga. Después de la aplicación de la formulación comparativa V1 no acorde con la invención queda todavía un 80 % de la suciedad fecal, mientras que de las superficies limpiadas con los productos E1-E3 de la invención se consigue eliminar ya después de un enjuague más de la mitad de la suciedad fecal y después del segundo enjuague se elimina el 100 % de la suciedad.

15 Para valorar la facilidad de enjuague se realiza la limpieza previa descrita antes y después se aplica una de las formulaciones limpiadoras de inodoro de la invención E1-E3 o la formulación comparativa V1, se reparten por la superficie y se dejan secar durante tres horas. En todas las formulaciones se observa la formación de una película azul en la superficie de la pared interior de la taza del inodoro. Después de enjuagar la taza, en el caso del producto de limpieza V1 no acorde con la invención se observa que todavía el 90 % de la superficie original está cubierta con 20 una película azul visible de la formulación limpiadora, mientras que en el caso de las formulaciones empleadas según la invención E1, E2 y E3, no queda ninguna película visible.

Como ejemplos de composiciones sin espesante se preparan también tres solubles de recubrimiento de E4 a E6, que contienen también el polímero empleado según la invención, así como una solución comparativa V2.

25

composición [% en peso]	E4	E5	E6	V2
polímero ¹⁾	2	5	5	0
lauriletersulfato + 2 EO	3	3		3
(alquil C ₈₋₁₀)-poliglicósido			3	
PEG 40.000 de PM	1			
ácido cítrico	0,5	0,5	0,5	0,5
etanol	8	8	8	8
perfume	0,05	0,05	0,05	0,05
agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

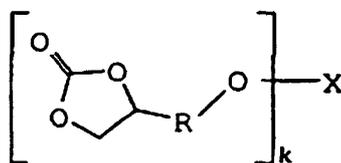
¹⁾ producto de reacción de un compuesto de la fórmula I, en la que k es el número 1, R es CH₂, X es CO-NH-(CH₂CH₂)₁₉(CH₂CH(CH₃)O)CH₃, con polietilenimina (PM = 25.000)

30 También con estas soluciones de recubrimiento se realizan ensayos de potencia limpiadora de la suciedad fecal y de facilidad de eliminación por enjuague. Para ello en primer lugar se limpia en cada caso a fondo con la escobilla del inodoro y una lechada de fregar Ata una taza convencional de tipo V&B, se enjuaga y se deja secar. A continuación se aplica una de las formulaciones limpiadoras de inodoro de la invención E4-E6 o la formulación comparativa V2, se reparten por la superficie, se dejan secar. Seguidamente se aplica una sustancia fecal artificial (mezcla de biomasa bacteriana, fibras de material de pared celular vegetal, glicerina y una solución acuosa, con arreglo a la patente DE 103 57 232 B3), se deja secar durante 30 minutos y se enjuaga. En el caso de la aplicación de la formulación comparativa V2 no acorde con la invención queda todavía un 95 % de la suciedad fecal, mientras que en el caso de los 35 productos E4, E5 y E6 de la invención no se detecta ningún resto de suciedad fecal en las superficies limpiadas.

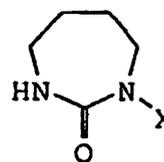
REIVINDICACIONES

1. Producto para el tratamiento de una superficie dura, que contiene:

5 a) uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II



I



II

en las que:

10 R significa un resto alquileo C₁-C₁₂;

k significa un número mayor que 0,

X significa CO-CH=CH₂, CO-C(CH₃)=CH₂, CO-O-arilo, (alquileo C₂-C₆)-SO₂-CH=CH₂, o CO-NH-R¹ y

R¹ significa alquilo C₁-C₃₀, halogenalquilo C₁-C₃₀, hidroxialquilo C₁-C₃₀, (alquiloxi C₁-C₆)-alquilo C₁-C₃₀, (alquil C₁-C₆)-carboniloxi-alquilo C₁-C₃₀, amino-alquilo C₁-C₃₀, mono- o di(alquil C₁-C₆)-amino-alquilo C₁-C₃₀, amonio-alquilo C₁-C₃₀, polioxialquileo-alquilo C₁-C₃₀, polisiloxanil-alquilo C₁-C₃₀, (met)acrililoxi-alquilo C₁-C₃₀, sulfono-alquilo C₁-C₃₀, fosfono-alquilo C₁-C₃₀, di(alquil C₁-C₆)-fosfono-alquilo C₁-C₃₀, fosfonato-alquilo C₁-C₃₀, di(alquil C₁-C₆)-fosfonato-alquilo C₁-C₃₀ o un resto sacárido,

pero, en la fórmula I, X solo tiene este significado, cuando k significa el número 1 ó

en el caso, en que k adopte un valor superior a 1, X significa:

20 (i) el resto de una poliamina, a la que se une la parte de la fórmula indicada entre corchetes a través de grupos (CO)NH o

(ii) un esqueleto polimérico, al que se une la parte de la fórmula indicada entre corchetes a través de grupos (CO), NH-(alquileo C₂-C₆)-O(CO) o (CO)-O-(alquileo C₂-C₆)-O(CO) o

25 (iii) un esqueleto polimérico, al que se une la parte de la fórmula indicada entre corchetes a través de grupos (CO)-polisiloxanil-alquilo C₁-C₃₀,

y/o un polímero, que puede obtenerse por reacción de un sustrato polimérico, provisto de grupos funcionales elegidos entre grupos hidroxilo y grupos amino primarios y secundarios, con uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II,

30 b) por lo menos un tensioactivo y

c) eventualmente agua y/o otros componentes habituales compatibles con los ingredientes habituales de productos de limpieza o tratamiento de superficies, por lo menos un componente se elige entre el grupo formado por los ácidos, espesantes y disolventes no acuosos.

35 2. Producto según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II y/o un polímero, que puede obtenerse por reacción de un sustrato polimérico, provisto de grupos funcionales elegidos entre grupos hidroxilo y grupos amino primario y secundario, con uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II, en cantidades del 0,01 al 50 % en peso, con preferencia del 0,2 al 15 % en peso y en especial del 0,5 al 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

40 3. Producto según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque es un producto de limpieza, sobre todo para cerámica, en especial para cerámica sanitaria.

45 4. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el sustrato polimérico se elige entre el grupo formado por los alcoholes polivinílicos, las polialquilenaminas, por ejemplo las polietileniminas, polivinilaminas, polialilaminas, polietilenglicoles, quitosano, resinas de poliamida-epiclorhidrina, poliaminoestirenos, polisiloxanos sustituidos con grupos aminoalquilo terminales o laterales, péptidos, polipéptidos, proteínas y sus mezclas.

50 5. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el sustrato polimérico se elige entre las polietileniminas de pesos moleculares comprendidos entre 5 000 y 100 000, entendiéndose por peso molecular el promedio de la masa (media ponderal del peso molecular), los compuestos de la fórmula NH₂-[CH₂]_m-(Si(CH₃)₂O)_n-Si(CH₃)₂-[CH₂]_o-R', en la que m es un número de 1 a 10, con preferencia de 1 a 5, con preferencia especial de 1 a 3, n es un número de 1 a 50, con preferencia de 30 a 50, o es un número de 0 a 10, con preferencia de 1 a 5, con preferencia especial de 1 a 3 y en la que R' es H, alquilo C₁₋₂₂, un grupo amino o amonio y los compuestos de la fórmula NH₂-[CH(CH₃)-CH₂O]_l-[CH₂-CH₂O]_m-[CH₂-CH(CH₃)O]_n-R", en la que l, m y n con independen-

cia entre sí son números de 0 a 50, con la condición de que la suma de $l+m+n$ adopte un valor de 5 a 100, en especial de 10 a 50, con preferencia de 10 a 30, con preferencia especial e 10 a 20 y R" significa H, un grupo alquilo C_{1-22} , aminoalquilo C_{1-22} o amonioalquilo C_{1-22} , y sus mezclas.

- 5 6. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el compuesto de la fórmula I se elige entre:
 4-feniloxicarboniloximetil-2-oxo-1,3-dioxolano,
 4-(4-feniloxicarboniloxi)butil-2-oxo-1,3-dioxolano,
 acrilato de 2-oxo-1,3-dioxolan-4-il-metilo,
- 10 metacrilato de 2-oxo-1,3-dioxolan-4-il-metilo,
 acrilato de 4-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)-butilo,
 metacrilato de 4-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)-butilo,
 4-(vinilsulfoniletiloxi)-butil-2-oxo-1,3-dioxolano y sus mezclas.
- 15 7. Procedimiento para el tratamiento de una superficie dura, en el que se pone en contacto la superficie con un producto según una de las reivindicaciones de 1 a 6.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II y/o el polímero, que puede obtenerse por reacción de un sustrato polimérico, provisto de grupos funcionales elegidos entre grupos hidroxilo y grupos amino primario y secundario, con uno o varios compuestos de las fórmulas generales I y/o II, y el tensioactivo se reparten sobre la superficie y se enjuagan después de un tiempo de actuación de 1 a 10 minutos o bien se dejan secar.