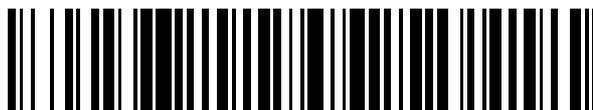


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 834**

51 Int. Cl.:

C11D 3/48 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2008 E 08718271 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2137290**

54 Título: **Composición de limpieza de superficies duras autoadhesiva**

30 Prioridad:

16.04.2007 EP 07106225

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

04.11.2013

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)
WEENA 455
3013 AL ROTTERDAM, NL**

72 Inventor/es:

**ABBAS, SYED HUSAIN;
DEL FIOL, DANIELE;
JAMIESON, ANDREW STEPHEN;
PEZZIA, SERENA y
TROMBETTA, IVANA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 427 834 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

Composición de limpieza de superficies duras autoadhesiva

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de limpieza de superficies duras, y su uso.

5 Antecedentes de la técnica anterior

10 Los bloques de limpieza de superficies duras, tales como bloques para inodoros, son conocidos en la técnica y, típicamente, están configurados para proporcionar una liberación automática y sostenida de ingredientes activos a un líquido que pasa por el bloque y/o para liberar un perfume al aire. Por ejemplo, pueden ser suspendidos en un recipiente bajo el reborde de una taza de inodoro o urinario de manera que, durante un ciclo de descarga, el agua fluye desde la cisterna sobre el bloque, disolviendo de esta manera una parte del bloque y liberando ingredientes activos del bloque a la taza del inodoro. También pueden usarse en el interior de un lavavajillas o incluso para el lavado manual de una vajilla.

15 En la técnica se han descrito diferentes medios de aplicación de bloques a un inodoro. Soportes para bloques detergentes sólidos se divulgan, por ejemplo, en el documento EP-B1-586 137. Una alternativa al bloque para el inodoro es un dispositivo dispensador de líquido, tal como el dispositivo divulgado en el documento GB2389123.

Los dispositivos sólido y líquido para el reborde requieren un soporte que conecte el bloque para el inodoro al borde del inodoro. A los consumidores de hoy en día no les gusta la idea de tener que tocar y manipular un dispositivo que ha estado en el inodoro durante semanas, cuando debe ser rellenado o reemplazado. Debido a razones medioambientales, la eliminación de dichos dispositivos tampoco es atractiva para los consumidores.

20 Se han realizado intentos para resolver este problema, utilizando diversos medios. Una de dichas alternativas es un comprimido para su uso en la cisterna de agua. Sin embargo, este tipo de dispositivo no puede ser usado en cisternas de agua empotradas, que son cada vez más populares. Otra alternativa es un dispositivo de bomba que tenga un dispensador en el reborde del inodoro y una botella separada con líquido de limpieza fuera de la taza del inodoro. Esta opción tiene la desventaja de un tubo que conecta el dispositivo para reborde a la botella con líquido de limpieza.

25 En la técnica, se divulgan bloques de limpieza de superficies duras con diferentes formas. Los bloques sólidos en un soporte, por ejemplo, se divulgan en el documento EP-B1 553 162. Una alternativa al bloque sólido es un dispositivo dispensador de líquido, tal como el dispositivo divulgado en el documento GB2389123. La composición de limpieza de superficies duras puede ser aplicada incluso directamente sobre la superficie, tal como se divulga en el documento EP-A1-1 086 199, en el que se divulga una pasta adhesiva. De manera alternativa, la solicitud europea N° 2 082 020, en tramitación junto con la presente, divulga una composición detergente que comprende una fase adhesiva.

30

En estos y otros bloques de limpieza de superficies duras, el suministro de perfume a una habitación es el objetivo principal.

35 Los bloques de limpieza de superficies duras que comprenden opcionalmente biocida se divulgan en la técnica. Sin embargo, la capacidad de dosificar una cantidad eficaz de biocida para proporcionar higiene desde un pequeño bloque de limpieza de superficies duras a lo largo de un gran número de descargas, requiere un alto nivel de biocida. Sigue siendo deseable un bloque de limpieza de superficies duras que comprende dicho un compuesto biocida en dicha una cantidad eficaz para proporcionar higiene a una superficie dura, en particular, a una taza de inodoro.

40 El documento US 6.667.287 divulga una composición líquida de limpieza de baja exigencia que comprende un biocida (cloruro de benzalconio) para proporcionar higiene a un inodoro. El documento GB 1 364 460 A divulga un procedimiento de limpieza y/o desinfección de tazas de inodoro que implica una composición que comprende un detergente y un desinfectante.

Sigue siendo deseable una composición de limpieza de superficies duras que pueda ser posicionada fácilmente sobre una superficie dura y que proporcione, de manera efectiva, higiene a un inodoro.

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de limpieza de superficies duras que proporcione higiene a una superficie dura.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición detergente que pueda ser posicionada fácilmente sobre una superficie dura; incluso una superficie mojada.

50 Un objeto adicional de la invención es proporcionar una composición de limpieza de superficies duras que se enjuague en un número de descargas, libera un agente de higiene a una velocidad uniforme, y no deja ningún residuo que no pueda eliminarse fácilmente, por ejemplo, con un cepillo de baño.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar dicha una composición en una forma sólida o semi sólida.

Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que una composición de limpieza de superficies duras que comprende biocida cumple al menos uno de estos objetos, cuando se usa en el procedimiento de la presente invención.

5 **Sumario de la invención**

En consecuencia, la invención proporciona un procedimiento para proporcionar higiene a un inodoro, tal como se especifica en la reivindicación 1.

10 Estos y otros aspectos, características y ventajas serán evidentes para las personas con conocimientos ordinarios en la materia a partir de una lectura de la descripción detallada siguiente y las reivindicaciones adjuntas. Para evitar dudas, cualquier característica de un aspecto de la presente invención puede ser utilizada en cualquier otro aspecto de la invención y no pretenden limitar la invención a esos ejemplos concretos. De manera similar, todos los porcentajes son porcentajes peso/peso a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos expresados en el formato "de x a y" se entiende que incluyen x e y. Cuando para una característica específica se describen múltiples intervalos preferentes en el formato "de x a y", se entiende que también se contemplan todos los intervalos que combinan los diferentes puntos finales.

15 **Descripción detallada de la invención**

20 La composición de limpieza de superficies duras aplicada en el procedimiento según la invención comprende un sistema tensioactivo que forma una fase cristalina en contacto con el agua; y material biocida. De manera adecuada, dicha composición es una composición autoadherente que puede ser usada directamente para adherirse a una superficie dura. El comportamiento autoadherente es debido a la formación de una fase cristalina líquida en presencia de agua.

25 Dichas fases cristalinas líquidas tienen diferentes propiedades reológicas. En la presente invención, el comportamiento de transición de fase de la composición en presencia de agua proporciona una manera de adherir la composición al inodoro, proporcionando de esta manera un sistema auto-adhesivo. Se ha encontrado que las fases cúbicas y hexagonales tienen buenas propiedades de adhesión y tienen muy alta viscosidad. Es posible tener una fase cristalina líquida lamelar en la composición que, en contacto con agua, forma una fase hexagonal y proporciona propiedades de adhesión a la composición, proporcionando de esta manera la posibilidad de fijar la composición a una superficie húmeda.

30 Esto se consigue proporcionando una composición que se erosiona o se disuelve gradualmente cuando entra en contacto con agua o cuando se descarga agua, liberando de esta manera gradualmente los ingredientes activos al inodoro.

35 Preferentemente, la composición de limpieza de superficies duras usada según la presente invención tiene una duración de al menos 50, más preferentemente, de al menos 100, aún más preferentemente, de al menos 200, o incluso más de 250 descargas de un inodoro.

Generalmente, dicha composición no dura más de 500 descargas, más preferentemente, no más de 400 descargas y, más preferentemente, no más de 350 descargas.

La composición de limpieza de superficies duras usada según la presente invención puede ser una composición sólida, semi-sólida o de tipo gel según Römpf Lexicon Chemie, 10ª edición, Stuttgart/ Nueva York, 1997.

40 **Sistema tensioactivo**

El sistema tensioactivo según la invención forma fases cristalinas líquidas en contacto con el agua. Estas fases cristalinas líquidas tienen diferentes propiedades reológicas. Algunas de estas fases, tales como una fase hexagonal y cúbica, tienen muy buenas propiedades de adhesión.

45 Los tensioactivos no iónicos, solos o en combinación con una pequeña cantidad de tensioactivos aniónicos, proporcionan propiedades de formación de espuma y de adhesión adecuadas al producto. Los tensioactivos no iónicos pueden ser seleccionados de entre el grupo de etoxilados de alcoholes grasos. De manera alternativa, pueden usarse también tensioactivos no iónicos de polisorbato. Más preferentemente, el polisorbato es un polisorbato de cadena corta (C10-C12, saturado o insaturado), tal como Tween 20, o un polisorbato de cadena más larga (de hasta C18, insaturado), tal como Tween 80. Se encuentra que los tensioactivos no iónicos de polisorbato tienen excelentes propiedades de formación de espuma.

50

Los etoxilados C8-C12 de alcoholes grasos con 5 - 10 grupos de óxido de etileno facilitan la formación de una fase cristalina líquida durante el contacto con el agua y mejoran adicionalmente las propiedades de formación de espuma de la composición.

5 Para mejorar adicionalmente la estructura del producto, pueden usarse etoxilados de alcoholes grasos de cadena larga con un punto de fusión alto y baja solubilidad. Los etoxilados de alcoholes grasos con punto de fusión entre 45 y 65°C son los etoxilados más adecuados como estructurantes.

La dureza y las propiedades reológicas del producto pueden ajustarse mediante la selección de la relación apropiada de los diferentes etoxilados de alcoholes grasos. Los resultados más prometedores se han encontrado mediante el uso de 0-15% de etoxilados de alcoholes grasos C10-C12, preferentemente, de 2-10% y más preferentemente de 4-6%.

10 Los etoxilados de alcoholes grasos con cadena más larga, cuando están presentes en la composición, se seleccionan de entre el grupo de etoxilados que tienen alcoholes grasos C14 a C24 con 15 a 60 grupos óxido de etileno (OE), preferentemente de 15 a 35 OE, más preferentemente, de 20 a 30 OE. Una longitud de cadena más preferente es de C16 a C22.

15 También pueden estar presentes tensioactivos aniónicos y anfóteros en el sistema tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos y anfóteros forman fases cristalinas líquidas por encima del punto de Krafft. Estas fases cristalinas líquidas proporcionan las propiedades de adhesión de la composición a la superficie dura.

20 Los tensioactivos aniónicos y anfóteros con un punto de Krafft por debajo de la temperatura ambiente son adecuados para esta aplicación. Los tensioactivos aniónicos, tales como sulfonato de alfa olefina, lauril éter sulfato sódico y lauril sulfato de sodio, son adecuados para esta aplicación. También pueden usarse CMEA, CDEA y los tensioactivos anfóteros tales como betaína PAC para obtener un resultado similar. Estos tensioactivos pueden usarse en la formulación a un nivel del 0-10%, más preferentemente, del 2-5% en peso. Se ha observado que niveles más altos proporcionan un producto más blando.

25 El tensioactivo que forma una fase cristalina líquida en presencia de agua está presente en la composición en una concentración de al menos el 30%, preferentemente, al menos el 40%, más preferentemente, al menos el 60%. El tensioactivo está presente en la composición en una concentración no superior al 80%, preferentemente no superior al 75%.

Material biocida

30 El material biocida se selecciona de entre biocidas basados en amonio cuaternario. Los ejemplos de dichos biocidas de amonio cuaternario son CTAC (cloruro de cetil trimetil amonio) y BAC (cloruro de benzalconio). BAC es el más preferente. Se ha encontrado que estos biocidas de amonio cuaternario con diferentes longitudes de cadena proporcionan propiedades higiénicas diferentes. Sorprendentemente, se ha observado que las propiedades higiénicas de un biocida de amonio cuaternario que tiene al menos una cadena alquilo con una longitud de al menos 12 átomos de carbono (C12) muestran un mejor efecto biocida que los biocidas de amonio cuaternario que tienen una cadena más corta. La longitud de la cadena preferente es C14-C16, más preferentemente, una mezcla de C14-C16, con entre el 80-98% en peso de C14.

35 Preferentemente, el biocida está presente en una concentración de al menos el 20%. El biocida está presente en una concentración de hasta el 50%. Debido a las restricciones de seguridad, algunos biocidas pueden estar presentes sólo en una concentración menor del 25%.

Material de la capa adhesiva

40 Para mejorar adicionalmente la adhesión de la composición a la superficie dura, puede usarse una capa adhesiva entre la composición de la invención y la superficie dura. Dicha capa adhesiva es particularmente adecuada para los bloques sólidos duros que tienen un valor de penetración de 1-4 mm. Preferentemente, dicha una capa adhesiva tiene un espesor de entre 0,01 y 0,2 mm.

Las capas adhesivas adecuadas se divulgan en la solicitud europea hr 2 082 020, en tramitación junto con la presente.

45 La fase adhesiva comprende un material adhesivo hidrófobo y, opcionalmente, un material adhesivo hidrófilo. El material adhesivo hidrófobo es necesario para la invención para obtener la resistencia adecuada al agua. Para obtener una adhesión todavía más fuerte, la composición puede comprender además un material adhesivo hidrófilo.

50 El material adhesivo hidrófobo comprende al menos uno de entre un compuesto hidrófobo con un punto de fusión total de 30 a 60°C, preferentemente de 45 a 55°C y un polímero. El compuesto hidrófobo está presente en el material hidrófobo adhesivo en una concentración del 25-60%, preferentemente, el 35-55%, más preferentemente, el 40-50% en peso en base al material adhesivo hidrófobo. La fase adhesiva comprende además un polímero en una concentración

del 5-75%, preferentemente, el 20-70%, más preferentemente, el 40-65%, más preferentemente, el 50-60% en peso en base al material adhesivo hidrófobo.

5 El compuesto hidrófobo se selecciona preferentemente de entre aceites naturales o minerales, vaselina, aceites espesados, aceites o grasas parcialmente hidrogenados, aceites de silicio y derivados, disolvente no polar espesado o agentes tensioactivos no iónicos de bajo HLB y sus combinaciones. Bajo HLB, tal como se define en la presente memoria, significa preferentemente menos de 12, más preferentemente, menos de 10.

Preferentemente, el polímero se selecciona de entre polímeros celulósicos naturales y sintéticos, tales como carboximetil celulosa, poliacrilatos, polivinilpirrolidona, copolímeros de ácido maleico/vinilo, polímeros basados en silicio y sus mezclas.

10 Preferentemente, los polímeros en el material adhesivo hidrófobo son insolubles en agua y, preferentemente, se hinchan en contacto con el agua.

15 La fase adhesiva comprende opcionalmente un material adhesivo hidrófilo. Para prevenir una disolución instantánea de la fase adhesiva hidrófila tras el contacto con el agua, el material adhesivo hidrófilo, si está presente, es posicionado preferentemente de manera que esté conectado tanto a la superficie dura como a la fase de detergente o una fase intermedia entre la fase de detergente y la fase adhesiva, mientras está rodeado por el material adhesivo hidrófobo en el resto de los lados. A pesar de que podría esperarse que el material adhesivo hidrófilo sea disuelto rápidamente por el agua, se postula, sin desear estar ligado por una teoría, que es posible obtener dicha adhesión adicional mejorada mediante la combinación del material adhesivo hidrófobo que rodea el material adhesivo hidrófilo, ya que el material adhesivo hidrófobo detiene la penetración de agua, mientras que el material de adhesión hidrófilo mejora adicionalmente la resistencia adhesiva al bloque.

La fase adhesiva hidrófila se selecciona preferentemente de entre materiales adhesivos a base de almidón, polímeros hidrófilos, sales de ácidos grasos y/o sus mezclas. Un ejemplo de dicho un adhesivo hidrófilo es una mezcla que comprende polímero de PVP y estearato de sodio.

25 El material adhesivo hidrófilo está presente en una cantidad del 0-60% en peso de la fase adhesiva total. Preferentemente, la relación de material adhesivo hidrófobo:hidrófilo es de entre 10:0-1:10, más preferentemente, entre 5:1-1:5, todavía más preferentemente, entre 4:1 y 1:2, más preferentemente, entre 2:1 y 1 :1.

30 Uno cualquiera o ambos de entre los materiales adhesivos puede comprender además un modificador de reología adecuado. Preferentemente, el modificador de reología está presente en una concentración del 0-10%. Los espesantes poliméricos son un ejemplo de modificadores de reología adecuados para aceite de sílice o sílice ahumada; triglicéridos hidrogenados o ácidos grasos son un ejemplo de modificadores de reología adecuados para los ácidos grasos y triglicéridos; y un ejemplo de un modificador de reología adecuado para aceites hidrófobos anhidros es ácido 12-hidroxi esteárico.

Ingredientes opcionales

35 La composición de limpieza de superficies duras según la invención puede comprender además una sustancia activa detergente, constructores, colorantes, perfumes, agentes de higiene, antioxidantes, captadores de radicales, agentes quelantes, hidrótopos, agentes anticorrosión, opacificantes, abrillantadores, conservantes y/o abrasivos tales como sílice, caolín, talco, etc. Sin embargo, ingredientes adicionales que comprometen el carácter transparente o translúcido de la composición no son preferentes.

40 Las sustancias activas detergentes adecuadas se describen, por ejemplo, en "Surface Active Agents", vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, vol. 2 de Schwartz, Perry y Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents", publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981.

45 La composición puede comprender opcionalmente humectante. Los humectantes mantienen tanto la estructura como la claridad, permitiendo salvar las cadenas/cintas del jabón para mantener los dominios microcristalinos. Si estos dominios se mantienen pequeños y previenen una nucleación de cristal adicional, entonces la estructura resultante es transparente. Los humectantes preferentes son compuestos orgánicos polihidroxilados, tales como sorbitol y sacarosa.

El humectante puede estar presente en una concentración del 0 al 40% en peso de la composición. Preferentemente, el humectante está presente en una concentración de al menos el 5%, pero preferentemente no mayor del 20%, más preferentemente, no mayor del 10%.

50 También puede haber disolventes presentes en la composición. Los disolventes preferentes incluyen glicoles, (por ejemplo, monopropilenglicol/propan-1,2-diol), glicoles de polialquileno (por ejemplo, PEG, PPG), agua y disolventes orgánicos de cadena corta (por ejemplo, etanol o isopropanol) y perfumes.

El disolvente puede estar presente en la composición en una concentración del 0 al 10%, preferentemente del 1-10% en peso de la composición.

5 La composición puede comprender pequeñas cantidades de ácidos grasos de cadena larga, alcoholes grasos, ésteres grasos para estructurar adicionalmente el sistema para prevenir el goteo desde la fase cristalina líquida después de descargas frecuentes.

Pueden usarse PEGs de alto peso molecular que tienen un punto de fusión de más de 40°C como estructurantes adicionales para estos tipos de bloques. El punto de fusión preferente está en el intervalo de 50-60°C.

Tamaño y forma de la composición

10 La forma de la composición de limpieza de superficies duras puede afectar a sus propiedades adhesivas. Es preferente que tenga formas hidrodinámicas, que ayuden a un mejor control de las propiedades de erosión del bloque que, a su vez, ayuden a una mejor adherencia a la superficie. De esta manera, las formas redondas y suaves son más preferentes que los bloques cuadrados/rectangulares con aristas vivas, debido a su superior comportamiento hidrodinámico.

15 La vida de la composición está relacionada directamente con su formulación y el tamaño. Un bloque para inodoro de tamaño normal es de entre 10 y 50 gramos, preferentemente, de aproximadamente 15 a 40 gramos y, más preferentemente, de aproximadamente 20-25 g.

20 Se ha encontrado que los bloques de limpieza de superficies duras con una alta concentración de biocida no tienen una apariencia atractiva. En general, los precipitados de biocida hacen que el bloque sea no homogéneo. Por lo tanto, un objeto es proporcionar un bloque que sea al menos parcialmente transparente o translúcido. La expresión "al menos parcialmente transparente o translúcido" significa que una muestra de 1 cm de espesor del material transmite al menos el 5% de la luz visible, preferentemente, al menos el 20% de la luz visible, más preferentemente, al menos el 50% de la luz visible. Más preferentemente, el bloque es transparente. El término "transparente" significa que una muestra de 1 cm de espesor del bloque transmite al menos el 70% de la luz visible, preferentemente, al menos el 90%. Debido a la presencia de un colorante, y a la absorción y/o dispersión casi inevitables de parte de la luz, generalmente, la transmisión es menor del 95% de la luz visible.

Aplicación

La composición usada según la invención puede ser aplicada a la superficie desde un tubo o en una forma preformada. En el procedimiento de la invención se forma una fase cristalina líquida sobre la zona de la composición que entra en contacto con el agua sobre la superficie húmeda de la taza de inodoro, proporcionando, de esta manera, adhesión.

30 En el procedimiento de la invención, el inodoro es descargado, mojando, de esta manera, la composición y disolviendo una pequeña parte de la composición en el agua de descarga, preferentemente, aproximadamente entre el 0,01% y el 1,0% en peso, preferentemente entre el 0,1% y el 0,5%.

Dureza de la composición

35 La composición de limpieza de superficies duras usada según la invención puede ser una composición sólida, semi-sólida o un gel según Römpp Lexicon Chemie, 10ª edición, Stuttgart/Nueva York, 1997

La dureza preferida de la composición depende de su propósito. En el contexto de la presente invención, la dureza de la composición es medida mediante el procedimiento proporcionado a continuación.

40 La dureza de la composición puede ser analizada usando un penetrómetro PNR10 (de SUR Berlin). El procedimiento implica el uso de una sonda para penetrar mecánicamente la muestra de interés usando una fuerza conocida. La aguja del penetrómetro es posicionada manualmente cerca de la superficie de la muestra a ensayar y se realiza una medición de impacto. El resultado se muestra en "mm" de profundidad de penetración en la muestra y se realizan lecturas repetidas sobre una parte diferente de la composición. Los valores bajos se correlacionan con muestras duras, mientras que los valores más altos corresponden a materiales más blandos.

45 La composición adecuada puede variar desde geles duros a muy blandos en un intervalo de 1 a 19 mm de penetración medida usando el procedimiento anterior.

Para geles a aplicar desde un tubo, es preferente una dureza de penetración de 12 a 19 mm.

La composición que se adhiere directamente a la superficie del inodoro, por ejemplo, por medio de una capa adhesiva fijada a un lado de la composición, es preferente una composición algo flexible, con una dureza de aproximadamente entre 1 y 14 mm de penetración, más preferentemente, entre 1 y 12 mm, más preferentemente, entre 1 y 9 mm.

Ejemplos

Ahora, la invención se ilustra por medio de los ejemplos no limitativos siguientes.

Ejemplo 1 – propiedades de adhesión

5 Las propiedades de adhesión y los atributos del producto de la fórmula siguiente se ensayaron en el inodoro mediante la aplicación de una capa de aproximadamente 0,1-0,15 mm de espesor del adhesivo. Los resultados se describen en la tabla siguiente. Los bloques de inodoro se prepararon a partir de la composición 1 (a continuación)

Composición	1
Ingredientes	(%)
Cloruro de benzalconio	23,5
Etoxilado de alcohol graso C8-C10	7,00
Etoxilado de alcohol graso C16-C18	54,5
Etoxilado de alcohol graso C22	10,00
Perfume	4,00

Los bloques se posicionan en diferentes tipos de inodoros en una posición en la que la fuerza del agua es máxima. Las diferentes posiciones se indican en la Figura 1. Los resultados del estudio en el inodoro se proporcionan en la tabla siguiente.

10

Tabla 1: Resultados de adhesión.

Inodoro Nº	Tipo de inodoro	Nº de descargas y posición del bloque en el inodoro			
		A1	A2	B1	B2
1	Villeroy & Boch			141	50
2	Villeroy & Boch			>200	>200
3	Villeroy & Boch			>200	>200
4	Villeroy & Boch			>200	>200
5	Villeroy & Boch			>200	>200
6	Villeroy & Boch			>200	>200
7	Villeroy & Boch			>200	>200
8	Villeroy & Boch			>200	>200
9	Villeroy & Boch			>200	>200
10	Villeroy & Boch			>200	>200
11	Ideal Standard	>200	>200	>200	>200
12	Ideal Standard	>200	>200	>200	>200
13	Armitage & Shank	>200	>200	>200	>200
14	Armitage & Shank	>200	>200	>200	>200
15	Kolo	>200	>200	>200	>200
16	Kolo	>200	>200	>200	>200

Los resultados indican que la mayoría de los bloques tiene una duración superior a 200 descargas. Se encuentra que

el comportamiento de erosión y las propiedades de formación de espuma del bloque son muy buenas.

El mismo bloque se ensayó para determinar su actividad biocida en comparación con los bloques sólidos líderes en el mercado. Se ha encontrado que 3-10 ppm de cloruro de benzalconio son suficientes para eliminar las bacterias peligrosas, tales como E Coli, mientras que los bloques sin lejía no tuvieron efecto sobre la actividad biocida.

5 **Ejemplo 2 - duración del rendimiento**

Las composiciones de este ejemplo se ensayaron para determinar su duración indicada como número de descargas mientras mantenían la dosificación adecuada de producto a un inodoro.

Tabla 2: Formulaciones no jabonosas usando tensioactivos no iónicos

	2	3	4	5	6	7
Cloruro de benzalconio	23,5	23,5	23,5	20,0	23,5	30,0
Alcohol graso 25 OE C16-C18	56,5	59,5	52,5	42,0	45,5	47,0
Alcohol graso 8 OE C9-C11	6	6	6	3,0	6	6
Alcohol graso 30 OE C30-C22	10	0	8	25,0	10	10
Perfume	4	4	8	10	8	5
Alcohol graso C20-22	0	5	0	0	5	0
PEG 6000	0	2	0	0	2	0
Alquil poliglucósido	0	0	2	0	0	2
Total	100	100	100	100	100	100
Nº de descargas	300	160	160	>150	>150	>150

10 Tal como puede observarse en estos ejemplos, los bloques en diversas composiciones tienen una duración de al menos 150 descargas y hasta 300 descargas.

Ejemplo 3 – eficacia de la higiene

El efecto antibacteriano de las composiciones según la invención se demuestra en este ejemplo.

15 Se diseñó un procedimiento adecuado para ensayar la eficacia de bloques experimentales para inodoros bajo condiciones realistas. Este procedimiento usa un bajo nivel de bacterias y sin derrames fecales adicionales ya que la mayor parte de las bacterias y los derrames fecales se eliminan del inodoro durante la descarga y el propósito del bloque para inodoro es suministrar una dosis de mantenimiento para controlar las bacterias residuales.

Descripción del procedimiento

20 El procedimiento siguiente describe un ensayo para determinar el rendimiento inherente desde un fragmento de bloque equivalente a la cantidad que se pierde en una descarga. Esta cantidad se calcula a partir del peso del bloque/tiempo de vida indicado en descargas, y en este caso es de 30g/300 descargas, que es igual a 0,1 g por descarga. Una solución madre del bloque a ensayar se prepara en agua estéril de dureza estándar (tal como se especifica en EN1276), a continuación, se preparan una serie de diluciones de esta solución madre para proporcionar una serie de diluciones finales de 1 en 1.000 a 1 en 50.000. En el tiempo cero, cada una de estas diluciones se mezcla en una proporción 1 a 1 con un inóculo de la bacteria de ensayo normalizado para proporcionar un recuento de $2,0 \times 10^3$ bacterias/ml – $5,0 \times 10^3$ bacterias/ml y se deja durante un tiempo de contacto de 1 y 4 horas, esto proporciona un intervalo de dilución final “de ensayo” de 1 en 2.000 a 1 en 100.000. Una bacteria adecuada para su uso en este ensayo es E. coli (ATCC 10536). Después del tiempo de contacto deseado, se extrae una muestra de cada solución de ensayo y se diluye 1 en 10 en una solución de neutralización apropiada, tal como neutralizador universal, tal como se describe en EN1276, que ha sido suplementada con caldo de soja triptona para permitir la excrecencia de las bacterias supervivientes.

30 El rendimiento efectivo del bloque se mide como la dilución más alta que no muestra crecimiento, en el 75% de las muestras de ensayo, de las bacterias después de 24 horas de incubación a 37°C.

ES 2 427 834 T3

Las formulaciones ejemplares de bloques para inodoro ensayadas se proporcionan en la tabla siguiente junto con las diluciones que superan el ensayo después de 1 y 4 horas de tiempo de contacto con E. coli.

Ingredientes (%) en peso	8	9	10	11
Jabón Prisavon 2013 (uniqema)	0	0	0	58,5
Jabón de cadena corta/larga 85/15	0	0	40	0
Cloruro de benzalconio	50	50	25	36,9
Etoxilado de FA C16-C18	40	0	0	0
Sulfonato de alfa olefina	10	10	0	4,6
Lutensol AT25	0	40	0	0
Propilenglicol	0	0	10	0
Etanol	0	0	5	0
Fragancia	0	0	5	0
Glicerina	0	0	5	0
Dilución efectiva (1 Hr)	46.000	55.000	9.000	27.000
Dilución efectiva (4 Hr)	>60.000	>60.000	58.000	No ensayado
La parte restante de las formulaciones es agua				

5 Como puede observarse a partir de los resultados, las composiciones de la invención muestran una inhibición completa a una dilución superior a 1:50.000 y 4 horas tiempo de contacto. Las composiciones 8 y 9 muestran también inhibición a una dilución de aproximadamente 1:50.000 a 1 hora tiempo de contacto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para proporcionar higiene en un inodoro que comprende las etapas de:
 - (a) aplicar una composición de limpieza de superficies duras, que es al menos parcialmente transparente o translúcida, a la superficie del inodoro, y
 - 5 (b) descargar agua en el inodoro, en la que la composición comprende:
 - (i) del 30 al 80% en peso de un sistema tensioactivo que forma una fase cristalina líquida en presencia de agua.
 - (ii) del 20 al 50% en peso de material biocida.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición comprende además una capa adhesiva, en el que la capa adhesiva comprende un material adhesivo hidrófobo que comprende:
 - a. del 25-60% de al menos un compuesto hidrófobo, que tiene un punto de fusión total de 30-60 °C; y
 - b. del 5-75% de un polímero.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el material biocida es un biocida de amonio cuaternario.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sistema tensioactivo comprende un tensioactivo no iónico.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el tensioactivo no iónico está seleccionado de entre etoxilados de alcoholes grasos C8-C12 de 5 a 10 OE o polisorbatos.
6. Una composición según la reivindicación 4, en la que el sistema tensioactivo no iónico es un etoxilado de alcohol graso C14-C24 15-60 OE.
- 20 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el sistema tensioactivo comprende un tensioactivo aniónico o anfótero, que tiene un punto de Krafft por debajo de la temperatura ambiente.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la dureza de la composición es de 1-12 mm.

