

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 862**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2010 PCT/EP2010/062108**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO2011026735**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2010 E 10743172 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2473592**

54 Título: **Uso de agentes para el tratamiento de superficies duras**

30 Prioridad:

01.09.2009 DE 102009029060

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

22.06.2017

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

VEITH, BIRGIT;

WEIDE, MIRKO;

WARKOTSCH, NADINE;

GIESEN, BRIGITTE;

STUMPE, STEFAN y

BREVES, ROLAND

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 618 862 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

Uso de agentes para el tratamiento de superficies duras

5 La invención se refiere al uso de un agente que contiene un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico así como un polialcoxilato en forma de estrella de varios brazos y/o una poliesteramida para reducir la adherencia de microorganismos a una superficie dura o para el acabado bacteriostático de una superficie dura.

10 Tanto en el hogar como en el sector comercial existen superficies duras en numerosas configuraciones que están expuestas a la acción de los más diversos tipos de suciedad. A modo de ejemplo se mencionan únicamente las superficies de baldosas para pared y suelo, vidrio de ventanas, equipamientos para cocinas y cerámica sanitaria. Para la limpieza de tales superficies se emplean desde hace tiempo agentes que contienen tensioactivos, cuyo efecto de limpieza se basa principalmente en la capacidad de los tensioactivos de solubilizar partículas de suciedad y, por lo tanto, de hacer que se desprendan o se laven de la superficie. Sin embargo, según el tipo de superficie y el tipo de suciedad, la suciedad puede adherirse de manera extraordinaria a la superficie. Esto se aplica aún más cuando el ensuciamiento permanece durante más tiempo en la superficie y, por lo tanto, la adherencia se sigue reforzando por procesos de envejecimiento. Como consecuencia, la suciedad puede volverse muy difícil de eliminar y, por lo tanto, causar un elevado esfuerzo durante la limpieza. Por eso, en los últimos tiempos, con el incremento de la intensidad se buscan agentes para mejorar no solo el poder de limpieza de los agentes de limpieza, sino también para evitar o al menos dificultar el ensuciamiento de superficies ya en la fórmula.

20 Así, para distintos materiales de trabajo duros se han desarrollado procedimientos con los que estos se proveen de un acabado que repele la suciedad ya durante el proceso de preparación. Sin embargo, tales acabados permanentes solo se pueden generar por procedimientos costosos y, por regla general, solo están disponibles para nuevos materiales que se equipan así ya por parte del fabricante.

25 Sin embargo, también se han encontrado agentes con los cuales pueden equiparse superficies posteriormente y de una manera también realizable en un hogar de manera que se ensucian con menos facilidad, al menos durante una cierta duración de empleo, o se pueden limpiar más fácilmente (también denominado «acabado semipermanente»).

30 Resulta de especial interés práctico una facilitación y mejora de la limpieza y una prevención contra nueva suciedad en el ámbito de la cerámica sanitaria. En el caso de la limpieza de un inodoro, deben eliminarse sobre todo cal y residuos de orina así como restos fecales adheridos a la cerámica. Los agentes de limpieza para inodoro habituales están formulados frecuentemente de manera ácida, por ejemplo, por la adición de ácidos orgánicos como ácido cítrico o ácido sulfámico, de manera que presentan una buena eficacia contra la cal y residuos de orina. Por regla general, el rendimiento de limpieza contra la suciedad fecal también es bueno, debiendo actuar, sin embargo, mecánicamente, así, con la ayuda de una escobilla de inodoro, sobre la superficie del inodoro. Este esfuerzo mecánico se aumenta aún en el caso de ensuciamientos más antiguos ya secos, pudiendo adherirse incluso suciedad fecal húmeda resistente sobre materiales cerámicos.

35 Por la solicitud de patente WO 2006/005358 se conocen copolímeros que constan de al menos respectivamente un monómero de vinilo aniónico, un monómero de vinilo con un grupo amonio cuaternario o un grupo amino terciario, y un monómero de vinilo hidrófilo no iónico o un monómero de vinilo polifuncional. Estos copolímeros son apropiados como componentes que inhiben la suciedad en agentes de limpieza y son eficaces, por ejemplo, contra suciedades fecales.

40 Sin embargo, incluso con estos limpiadores, tampoco puede conseguirse de manera completamente satisfactoria un aseo más duradero que sobrepasa un solo uso de los lados interiores del inodoro contra suciedad fecal reciente.

45 Puede surgir otro problema del hecho de que, para la mejor disolución de cal, los agentes de limpieza de inodoro frecuentemente se dejan actuar sobre la cerámica tras la aplicación durante más tiempo, a menudo varias horas o incluso toda la noche. A este respecto, por regla general, las formulaciones están espesadas para la mejora de la adhesión a la cerámica. En el caso de una actuación más prolongada, sobre la superficie se forma entonces una película que, a causa de la coloración del producto, es generalmente coloreada y tras el secado solo puede eliminarse con dificultad.

50 Las superficies duras que siempre están sujetas a su vez a la actuación de la humedad se colonizan frecuentemente por microorganismos y se produce la formación de biopelículas. Las biopelículas constan de una capa mucilaginoso fina (película) en la que están incrustados los microorganismos (por ejemplo, bacterias, algas, hongos, protozoos). Esto no solo puede representar un problema higiénico, sino también estético. Como remedio se utilizan frecuentemente sustancias biocidas. Sin embargo, esto no siempre resulta exento de problemas en cuanto a las propiedades ecotoxicológicas de muchas de estas sustancias y las limitaciones unidas a esto durante su aplicación. Aparte de eso, las biopelículas contribuyen a la formación de sustancias de olor desagradable y, por eso, son una fuente de malos olores indeseados, especialmente en el ámbito sanitario.

55 Aparte de eso, los agentes para el tratamiento de superficies duras deben cumplir otros requisitos. Así, es importante que, tras el tratamiento de la superficie, no se vea afectado su aspecto. En este caso, se trata especialmente del

mantenimiento del brillo de superficies que presentan un brillo en el estado original o limpio, y de la prevención de residuos del agente de tratamiento, por ejemplo, en forma de tiras o rayas.

5 Finalmente, existía una necesidad de procedimientos y agentes para reducir la formación o adherencia de biopelículas, donde estos efectos pueden obtenerse alternativamente en un procedimiento de tratamiento de superficies individual, o bien en el transcurso de un procedimiento de limpieza en el que se limpia una superficie y simultáneamente se equipa con las propiedades anteriormente mencionadas.

10 Además, para la preparación de tales agentes es necesario que los ingredientes usados se puedan incorporar sin problemas en la formulación, y que los agentes presenten una buena estabilidad de almacenamiento.

15 El objetivo de la invención era ahora poner remedio al menos parcialmente a las desventajas del estado de la técnica expuestas anteriormente. Especialmente, el objetivo se encontraba en la puesta a disposición de agentes para la mejora de la eliminabilidad de suciedad y biopelículas de superficies duras, especialmente de cerámica de inodoro, así como de prevención contra nueva formación de ensuciamientos de este tipo en tales superficies.

En los escritos de publicación WO2008/068236 y WO2008/068235 se describe en este sentido el uso de silil-polialcoxilatos de varios brazos que son adecuados para el acabado de superficies.

20 Además, por el escrito de publicación WO2009/071452 se conoce que las poliesteramidas pueden usarse para el acabado de superficies.

25 De manera sorprendente, ahora se ha descubierto que mezclas de un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico así como un polialcoxilato en forma de estrella de varios brazos y/o una poliesteramida presentan propiedades considerablemente mejoradas en comparación con los componentes individuales.

30 Por eso, el objeto de la presente invención es el uso de un agente que contiene un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico así como un polialcoxilato en forma de estrella de varios brazos y/o una poliesteramida para reducir la adherencia de microorganismos a una superficie dura.

35 En una forma de realización preferente, se utiliza una mezcla de un silil-polialcoxilato de varios brazos y un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico.

En otra forma de realización preferente, se utiliza una mezcla de una poliesteramida y un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico.

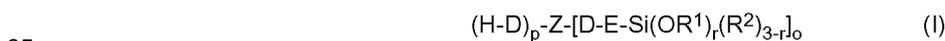
40 En otra forma de realización preferente, se utiliza una mezcla de un silil-polialcoxilato de varios brazos, una poliesteramida y un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico.

Polialcoxilatos en forma de estrella de varios brazos

45 En el sentido de esta invención, los polialcoxilatos en forma de estrella de varios brazos contienen brazos poliméricos que están enlazados fundamentalmente en forma de estrella o radialmente a una unidad central y comprenden respectivamente unidades de polioxialquileo, preferentemente unidades de polioxietileno y/o unidades de polioxipropileno. El número de brazos poliméricos asciende preferentemente de 3 a 20, especialmente de 3 a 8. La masa promedio (peso promedio del peso molecular) asciende preferentemente de 500 a 100 000, especialmente de 1000 a 50 000, y más preferentemente de 2000 a 30 000. De manera periférica a los brazos poliméricos, también pueden estar localizados dado el caso grupos funcionales como, por ejemplo, grupos cargados positiva o negativamente o grupos reactivos. Se describen polialcoxilatos en forma de estrella de varios brazos que pueden utilizarse de acuerdo con la invención, por ejemplo, en las patentes WO2003/063926, WO2007/096056 y DE102008063070.

55 En una forma de realización preferente de acuerdo con la invención, como polialcoxilato en forma de estrella de varios brazos se utiliza un silil-polialcoxilato o una mezcla de varios de estos compuestos, estando localizado el grupo sililo preferentemente de manera periférica a los brazos poliméricos. A este respecto, el silil-polialcoxilato contiene preferentemente del 0,3 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, de silicio, con respecto a al peso total del silil-polialcoxilato. A los propios grupos sililo periféricos están enlazados preferentemente grupos alcoxi y alquilo; en su lugar o además, otros grupos funcionales pueden estar enlazados a su vez a los grupos sililo.

En el caso del silil-polialcoxilato de varios brazos, se trata preferentemente de un compuesto de la Fórmula (I)



en la que

Z representa un resto (o+p)-valente con al menos tres átomos de carbono,

D significa un resto polioxialquileno bivalente, pudiendo ser diferentes entre sí los restos polioxialquileno o+p unidos a Z, y estando unido a Z un resto D respectivamente a través de un átomo de oxígeno que pertenece a Z y estando unido a E o hidrógeno a través de un átomo de oxígeno que pertenece a D,

E representa un enlace químico o un resto orgánico bivalente con 1 a 50 átomos de carbono,

OR¹ significa un grupo hidrolizable, R¹ y R² independientemente entre sí significan un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y r representa un número entero de 1 a 3, y

o es 0 o un número entero ≥ 1 y p representa 0 o un número entero ≥ 1 , y o+p presenta un valor de 3 a 100.

Z representa preferentemente un resto hidrocarburo acíclico o cíclico al menos trivalente, especialmente de tri- a octavalente con 3 a 12 átomos de carbono, pudiendo ser el resto saturado o insaturado y especialmente también aromático. Más preferentemente, Z representa el resto trivalente de glicerol o el resto tri- a octavalente de un azúcar, por ejemplo, el resto hexavalente de sorbitol o el resto octavalente de sacarosa. A este respecto, por el resto x-valente de uno de los polioles anteriormente mencionados se entiende aquel fragmento de molécula que permanece en el poliol tras la eliminación de los átomos de hidrógeno de x grupos hidroxil alcoholicos o fenólicos. En principio, Z puede representar cualquier unidad central que se conoce por la bibliografía para la preparación de (pre)polímeros en forma de estrella.

Además, resulta más preferentemente si en la Fórmula (I) p representa 0, 1 o 2 y o significa un número de 3 a 8.

D representa preferentemente grupos seleccionados de óxidos de poli-C₂-C₄-alquileo, más preferentemente un (co)polímero de óxido de etileno y/u óxido de propileno, especialmente un copolímero con un porcentaje de óxido de propileno de hasta el 60 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso y más preferentemente de hasta el 20 % en peso, pudiendo tratarse de copolímeros aleatorios o de bloque. Como consecuencia, en otra forma de realización preferente de la invención, en la Fórmula (I) D representa $-(\text{CHR}^3-\text{CHR}^4-\text{O})_q-$, significando R³ y R⁴ independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo y significando q un número entero de 1 a 10 000.

E representa especialmente un enlace químico o un resto orgánico bivalente de bajo peso molecular con preferentemente de 1 a 50, especialmente de 2 a 20, átomos de carbono. Ejemplos de restos orgánicos bivalentes de bajo peso molecular son restos alifáticos o heteroalifáticos de cadena corta como, por ejemplo, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$, representando X un resto aromático bivalente como el resto fenileno o un resto alquilideno. De manera incluso más preferente, E representa un enlace o el resto $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$.

Preferentemente, R¹ y R² independientemente entre sí representan metilo o etilo, y r representa 2 o 3. Ejemplos de restos $-\text{Si}(\text{OR}^1)_r(\text{R}^2)_{3-r}$ son restos dimetiletoxosililo, dimetilmtoxosililo, diisopropiletoxosililo, metildimetoxosililo, metildietoxosililo, trimetoxosililo, trietoxosililo o tri-t-butoxisililo, pero de manera incluso más preferente son restos trimetoxosililo y trietoxosililo.

Resulta incluso más preferente si R¹ y R² son iguales y representan metilo o etilo.

Además, resulta más preferentemente si r representa el número 3.

La suma o+p asciende preferentemente de 3 a 50, especialmente de 3 a 10 y más preferentemente de 3 a 8, y coinciden con el número de brazos que están unidos a la unidad central Z en el compuesto (I). Por eso, la unidad central posee preferentemente de 3 a 50, especialmente de 3 a 10 y más preferentemente de 3 a 8 átomos de oxígeno, que sirven como puntos de conexión para los brazos.

En una forma de realización especial, o es igual a 0. En el caso de que o>0, la relación o/p se encuentra entre 99/1 y 1/99, preferentemente entre 49/1 y 1/49, y especialmente entre 9/1 y 1/9.

En una forma de realización preferente de la invención, el agente contiene una mezcla de al menos dos, especialmente de dos a cuatro, silil-polialcoxilatos de varios brazos distintos de la Fórmula (I).

A este respecto, resulta más preferente si los al menos dos silil-polialcoxilatos de varios brazos distintos se diferencian en el número de sus brazos. A este respecto, ventajosamente, un primer silil-polialcoxilato con 3 a 6 brazos combina con un segundo silil-polialcoxilato con 6 a 10 brazos.

Resultan especialmente preferentes mezclas que comprenden al menos dos silil-polialcoxilatos de varios brazos distintos de la Fórmula (I) con p=0, que están seleccionados del grupo de los silil-polialcoxilatos de varios brazos de la Fórmula (I) con o=3, o=6 y o=8.

Si se utilizan dos silil-polialcoxilatos de varios brazos distintos, por regla general están presentes en una relación de cantidad de 99:1 a 1:99, preferentemente de 49:1 a 1:49, y especialmente de 9:1 a 1:9.

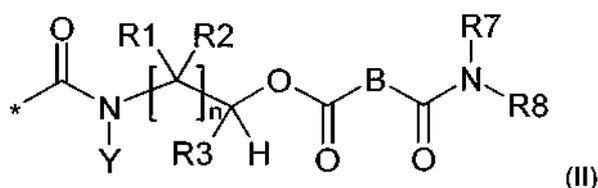
En cuanto a la preparación de silil-polialcoxilatos que pueden usarse de acuerdo con la invención, se remite especialmente a los escritos de publicación WO2008/068236 y WO2008/068235. Precusores de polialcoxilato adecuados para la preparación de silil-polialcoxilatos que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden obtenerse, por ejemplo, con los nombres comerciales Voranol 4053, Wanol R420 o Voranol CP 1421. Voranol 4053 es un poliol de poliéter (poli(óxido de etileno-óxido de co-propileno)) de la empresa DOW Chemicals. Se trata de una mezcla de dos polioles de poliéter distintos, que consta de un poliol de poliéter de 3 brazos con glicerina como unidad central así como un poliol de poliéter de 8 brazos con azúcar de caña como unidad central. Los brazos representan copolímeros aleatorios de aproximadamente el 75 % de EO y aproximadamente el 25 % de PO, la funcionalidad OH (grupos finales hidroxilo) asciende en promedio a 6,9 con una masa promedio (peso promedio del peso molecular) de aproximadamente 12 000. De ello se deduce una relación de aproximadamente el 78 % de poliol de poliéter de 8 brazos y aproximadamente el 22 % de poliol de poliéter de 3 brazos. Otro ejemplo es Wanol R420 de la empresa WANHUA, China, que representa una mezcla de un poli(propileno/etilen)-dietilenglicol lineal y un poliol de poliéter de 8 brazos (poli(propileno/etilen)oxi)sacarosa en una relación de aproximadamente 15-25 : 85-75. Asimismo, puede obtenerse comercialmente el poliol de poliéter Voranol CP 1421 de la empresa DOW Chemicals, en el que se trata de un poli(óxido de etileno-óxido de co-propileno) aleatorio de 3 brazos con una relación EO/PO de aproximadamente 75/25 y una masa promedio (peso promedio del peso molecular) de aproximadamente 5000.

Los silil-polialcoxilatos que pueden utilizarse de acuerdo con la invención pueden obtener a partir de estos precusores de polialcoxilato mediante la reacción de los grupos finales hidroxilo de estos precusores de polialcoxilato de varios brazos con silanos funcionales que presentan un grupo funcional, que es reactivo en comparación con los grupos finales hidroxilo del precursor de polialcoxilato. Ejemplos son silanos tetra alcoxi como silicato de tetrametilo y silicato de tetraetilo, silanos de (met)acrilato como (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (metacriloximetil)trietoxisilano, (metacriloximetil)metildimetoxisilano y (3-acriloxipropil)trimetoxisilano, silanos de isocianato como (3-isocianatopropil)trimetoxisilano, (3-isocianatopropil)trietoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano e (isocianatometil)trietoxisilano, silanos de aldehído como trietoxisililundecanal y trietoxisililbutiraldehído, silanos epoxi como (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, silanos anhídrido como anhídrido del ácido 3-(trietoxisilil)propil-succínico, silanos de halógeno como clorometiltrimetoxisilano y 3-cloropropilmetildimetoxisilano, silanos hidroxilo como hidroximetiltrietoxisilano, así como silicato de tetraetilo (TEOS), que pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, en las empresas Wacker Chemie GmbH (Burghausen), Gelest, Inc. (Morrisville, USA) o ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe) o pueden prepararse según procedimientos conocidos. Más preferentemente, se usan silanos tetra alcoxi, silanos de isocianato o silanos de anhídrido, pero especialmente silanos de isocianato o silanos de anhídrido para la preparación de silil-polialcoxilatos que pueden utilizarse de acuerdo con la invención.

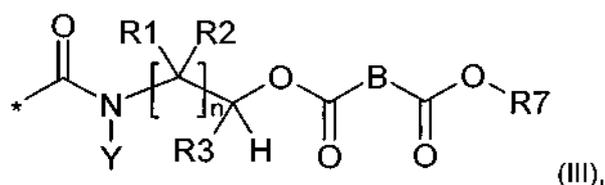
El polialcoxilato en forma de estrella de varios brazos, y especialmente el silil-polialcoxilato, se utiliza en el agente de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, especialmente del 0,005 al 2 % en peso, más preferentemente del 0,02 al 0,5 % en peso y sobre todo del 0,05 al 0,3 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente.

Poliesteramidas

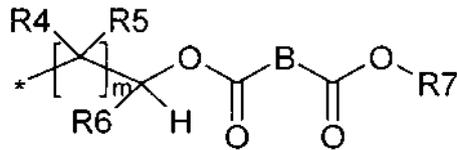
Las poliesteramidas que van a utilizarse de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos dos grupos de acuerdo con la Fórmula (II)



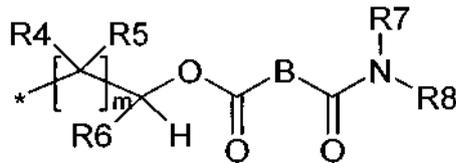
y/o al menos dos grupos de acuerdo con la Fórmula (III)



en el que
Y representa H, alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₁₀,



o



5

B representa alquileno C₂₋₂₄ o arileno C₆₋₂₄,

R1, R2, R3, R4, R5 y R6 independientemente entre sí representan H, alquilo C₁₋₈, arilo C₆₋₁₀,

R7 y R8 independientemente entre sí representan alquilo C₁₋₂₈ o arilo C₆₋₁₀ sustituidos dado el caso por

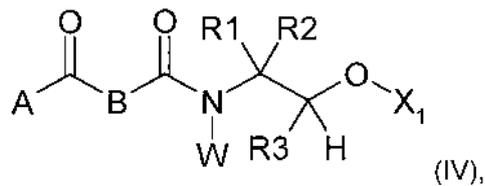
heteroátomos,

así como m y n independientemente entre sí adoptan un valor de 1 a 4, ascendiendo el valor de m y n

preferentemente a 1.

Más preferentemente, en el caso de la poliesteramida se trata de un polímero de acuerdo con la Fórmula (IV)

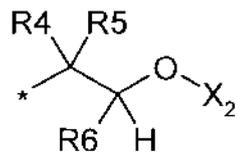
15



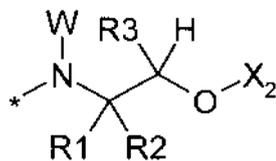
en el que

W representa H, alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₁₀ o

20

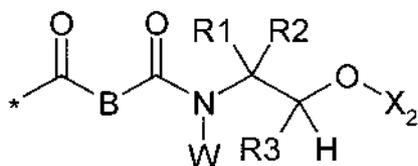


A representa OH o



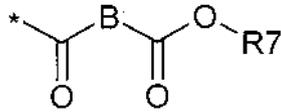
25

B representa alquileno C₂₋₂₄ o arileno C₆₋₂₄, X₁ representa

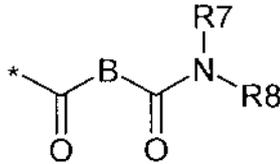


30

X₂ representa H, X₁,

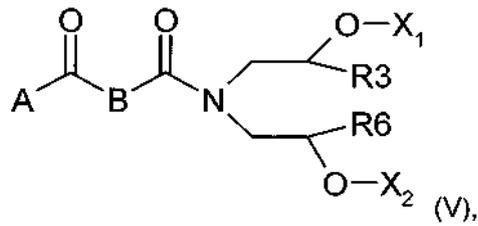


5 o

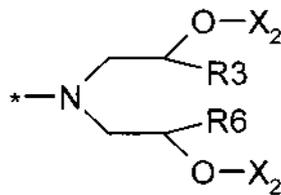


10 R1, R2, R3, R4, R5 y R6 independientemente entre sí representan H, alquilo C₁₋₈, arilo C₆₋₁₀ o -CH₂-OX₂, R7 y R8 independientemente entre sí representan alquilo C₁₋₂₈ o arilo C₆₋₁₀ sustituidos dado el caso por heteroátomos y/o sustituidos por grupos que contienen heteroátomos.

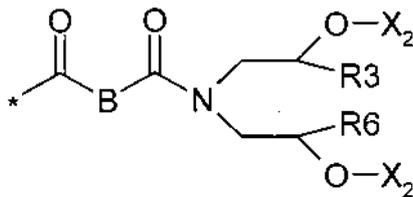
15 En una forma de realización incluso más preferente, en el caso de la poliesteramida se trata de un polímero de acuerdo con la Fórmula (V)



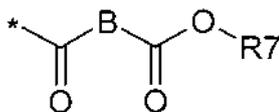
20 en el que A representa OH o



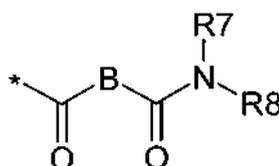
25 B representa alquileno C₂₋₂₄ o arileno C₆₋₂₄, X₁ representa



X₂ representa hidrógeno, X₁,



o



5

R3 y R6 independientemente entre sí representan H, alquilo C₁₋₈, arilo C₆₋₁₀,

10 R7 y R8 independientemente entre sí representan alquilo C₁₋₂₈ o arilo C₆₋₁₀ sustituidos dado el caso por heteroátomos y/o sustituidos por grupos que contienen heteroátomos.

En todas las formas de realización anteriormente mencionadas, R3 y R6 representan preferentemente alquilo C₁₋₄, más preferentemente metilo o etilo. Además, en todas las formas de realización anteriormente mencionadas, R7 y R8 representan preferentemente alquilo C₁₋₂₀ sustituido dado el caso por heteroátomos y/o sustituido por grupos que contienen heteroátomos, más preferentemente representan alquilo C₂, C₃ o C₆ sustituido por heteroátomos y/o por grupos que contienen heteroátomos.

15 R7 y R8 independientemente entre sí pueden estar sustituidos especialmente una o múltiples veces por grupos seleccionados de alcoholes, éteres, poliéteres, ésteres, cianuro, carbonato, uretano, urea, amida, imida, amina, imina, imidazol, oxima, sulfuro, tiol, tiourea, sulfona, óxido de sulfona, sulfato, fosfato, fosfina, óxido de fosfina, silano, silicona, silicato, flúor, cloro, bromo o yodo así como de grupos que contienen al menos uno de los grupos funcionales anteriormente mencionados.

20 Ejemplos de restos R7 y R8 de acuerdo con la invención son di(m)etilaminoetilo, di(m)etilaminopropilo y di(m)etilaminohexilo así como formas cuaternizadas de estos restos; tri(m)etilsililpropilo, tri(m)etoxisililpropilo, perfluorooctilo, perfluorooctil(m)etilo, (m)etoxietilo, (m)etoxi-2-propilo, maleimidopropilo, maleimidohexilo, octenilsuccinimidohexilo, hexahidroftalimidohexilo, 2-(benc)imidazoletilo, difenilfosfinoetilo, furfurilo, cianoetilo, cianopropilo así como morfolina dado el caso sustituida, tiomorfolina, piperidina, pirrolidina, oxazolidina, tiazolidina o piperazina.

30 En una forma de realización especialmente preferente de acuerdo con la invención, los restos R7 y R8 contienen independientemente entre sí grupos amino o grupos poliéter cuaternizados, especialmente grupos polioxietileno, o cualquier mezcla de los mismos, pudiendo contener en la misma molécula algunos restos R7 y R8 solo grupos amino cuaternizados y otros restos R7 y R8 solo grupos poliéter, especialmente grupos polioxietileno. En este caso, los grupos polioxietileno contienen preferentemente de 3 a 20, más preferentemente de 5 a 15, especialmente de 6 a 10, unidades de oxietileno, pudiendo estar eterificados los grupos finales hidroxilo de las unidades de oxietileno con un alcohol de cadena corta, especialmente metanol.

35 En una forma de realización incluso más preferente, en el caso de al menos el 10 %, preferentemente en el caso de al menos el 20 % o 30 %, de los restos R7 y R8, se trata de restos tri(m)etilamonioalquilo, especialmente seleccionados de tri(m)etilamonioetilo, tri(m)etilamoniopropilo y tri(m)etilamoniohexilo.

40 En otra forma de realización incluso más preferente, en el caso de al menos el 10 %, preferentemente al menos el 20 % o 30 %, de los restos R7 y R8, se trata de grupos polioxietileno con 6 a 10, preferentemente con 7, 8 o 9, grupos oxietileno, que pueden estar eterificados dado el caso terminalmente con metilo o etilo.

45 En todas las formas de realización anteriormente mencionadas, B puede estar sustituido dado el caso, preferentemente por un resto alquilo C₁₋₂₆, más preferentemente por metilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo o dodecenilo. En el caso de B, puede tratarse especialmente de un resto sustituido dado el caso por uno de los restos anteriormente mencionados seleccionado de etileno, etenileno, 1,3-propileno, 1,2-ciclohexilo, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 2,3-norbonilo, 2,3-norbornen-5-ilo y 1,2-ciclohex-4-enilo.

50 El peso molecular de las poliesteramidas de acuerdo con la invención asciende preferentemente de 600 g/mol a 50 000 g/mol, más preferentemente de 1000 g/mol a 40 000 g/mol, sobre todo de 5000 g/mol a 35 000 g/mol. La poliesteramida de acuerdo con la invención puede ser tanto lineal como ramificada, pero preferentemente se trata de

55

un polímero ramificado, más preferentemente de un polímero altamente ramificado.

En cuanto a las poliesteramidas que pueden usarse de acuerdo con la invención y especialmente en cuanto a su preparación, se remite especialmente también al contenido de la revelación de los documentos WO 99/16810 y WO 00/58388. Las poliesteramidas que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden obtenerse, por ejemplo, con los nombres comerciales Hybrane DAEO 5000 28037 o Hybrane Quat 48 de la empresa DSM.

Las poliesteramidas están contenidas en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,02 al 5,0 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 0,05 al 2,0 % en peso, especialmente en una cantidad del 0,1 al 1,0 % en peso, sobre todo en una cantidad del 0,1 al 0,8 % en peso.

Copolímeros de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico

En el caso de los copolímeros de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico, se trata preferentemente de copolímeros de acrilamida de dialildimetilamonio y ácido acrílico. Tales copolímeros pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre comercial Mirapol Surf de la empresa Rhodia. De acuerdo con la invención, pueden utilizarse sobre todo Mirapol Surf-S100, Mirapol Surf-S110, Mirapol Surf-S210 o Mirapol Surf-S500 así como mezclas de los mismos.

Los copolímeros de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico están contenidos en los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,1 al 5,0 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 0,2 al 2,0 % en peso, especialmente en una cantidad del 0,3 al 1,0 % en peso, sobre todo en una cantidad del 0,4 al 0,8 % en peso.

En el sentido de la presente invención, en el caso de superficies duras, se trata especialmente de superficies de materiales de piedra o de cerámica, plásticos rígidos, vidrio o metal. Puede tratarse de superficies duras, por ejemplo, de paredes, superficies de trabajo, suelos u objetos sanitarios. La invención se refiere especialmente a superficies de cerámica, preferentemente cerámica sanitaria, y muy especialmente a tazas de inodoro.

Formas de realización de la presente invención comprenden el uso de todas las formas de dosificación establecidas y/o convenientes según el estado de la técnica de los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención. Estas incluyen, por ejemplo, agentes sólidos, en polvo, líquidos, en gel o pastosos, dado el caso también de varias fases, comprimidos o no comprimidos; aparte de eso, pertenecen a estas, por ejemplo: productos extruidos, granulados, tabletas o bolsas, envasados tanto a granel como en porciones.

En el caso de los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención, se trata preferentemente de un limpiador para inodoro, un limpiador de baño o un limpiador multiusos. Un agente que puede usarse de acuerdo con la invención, con el uso como limpiador para inodoro, tiene preferentemente un valor de pH de 1 a 5, especialmente de 1 a 3; con el uso como limpiador de baño, preferentemente un valor de pH de 1 a 6, especialmente de 3 a 5; y con el uso como limpiador multiusos, preferentemente un valor de pH de 8 a 12, especialmente de 9 a 11.

Para el tratamiento de una superficie son adecuados todos los métodos convencionales con los que se puede aplicar el agente sobre la superficie. Para el caso especialmente preferente en el que el agente es líquido a temperatura ambiente, el tratamiento de la superficie se realiza de manera que el agente se aplica sobre la superficie con ayuda de un tejido absorbente, o de manera que el agente se pulveriza sobre la superficie. Sin embargo, el tratamiento también puede realizarse, por ejemplo, por inmersión de la superficie en el agente.

En el sentido de la invención, por suciedad o ensuciamientos se entienden especialmente suciedad fecal y/o biopelículas.

Mediante el tratamiento de una superficie dura con el agente que puede usarse de acuerdo con la invención, esta se protege antes del ensuciamiento y/o se facilita el desprendimiento de ensuciamientos de la superficie y/o se reduce la adherencia de microorganismos. En este caso, por «reducción de la adherencia» debe entenderse preferentemente que se adhieren al menos el 20, 40 o 60 %, más preferentemente al menos el 80, 90 o 95 %, de menos microorganismos a la superficie dura que con el uso de un agente de tratamiento sin la adición de polímeros usados de acuerdo con la invención. Las indicaciones de porcentaje en este caso hacen referencia a la diferencia en la masa total del material adherido.

Los microorganismos cuya adherencia se reduce están seleccionados preferentemente de bacterias, hongos, especialmente mohos, virus, especialmente bacteriófagos, y algas.

Las bacterias cuya adherencia se reduce están seleccionadas preferentemente del grupo que consta de bacterias gramnegativas y grampositivas, sobre todo bacterias patógenas seleccionadas de *Propionibacterium acnes*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Micrococcus spp.* (Especialmente *M. sedentarius*), *Bacillus anthracis*, *Neisseria spp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, *P. pseudomallei*, *Borrelia burgdorferi*, *Treponema pallidum*, *Mycobacterium spp.*, *Escherichia coli* así como *Actinomyces spec.*, *Salmonella spec.*, *Actinobacteria* (especialmente *Brachy bacterium spec.*), *alpha-Proteobacteria* (especialmente *Agrobacterium spec.*), *beta-Proteobacteria* (especialmente *Nitrosomonas spec.*), *Aquabacterium spec.*, *Hydrogenophaga*,

gamma-Proteobacteria, *Stenotrophomonas spec.*, *Xanthomonas spec.*, *Haemophilus spec.* así como todos los microorganismos que se describen por Paster *et al.* (J. Bac. 183 (2001) 12, 3770-3783).

5 Microorganismos que son especialmente relevantes en cuanto a la formación de biopelícula y cuya adherencia se reduce de manera especialmente preferente son, por ejemplo, aeromonas, *Agrobacterium*, *Aquabakterium*, *Bradyrhizobium japonicum*, *Burkholderia cepacia*, *Chromobacterium violaceum*, *Demacoccus*, *Enterobacter agglomerans*, *Erwinia carotovora*, *Erwinia chrysanthemi*, *Escherichia coli*, *Nitrosomona europaea*, *Obesumbacterium proteus*, *Pantoea stewartii*, *pseudomonas*, *Ralstonia solanacearum*, *Rhizobium*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Salmonella enterica*, *Serratia*, *Vibrio anguillarum*, *Vibrio fischeri*, *Xanthomonas*, *Xenorhabdus nematophilus*, *Yersinia*, *Zooshikella gangwhensis*, *Cytophaga sp.* KT0803, *Psychrobakter glacinola*, *Pseudoalteromonas carragenovora*, *Shewanella baltica* y *Bacillus subtilis*. Algunos de estos formadores de biopelícula también son relevantes en el ámbito marino, puesto que pueden ser parcialmente responsables de las denominadas incrustaciones en superficies sumergidas.

15 Especialmente, el agente previene preferentemente la formación de biopelículas sin que presente un efecto biocida. Se supone que la eficacia de los agentes usados de acuerdo con la invención contra la formación de biopelículas está atribuida a un efecto bacteriostático de los polímeros usados, mediante lo cual se obstaculiza la colonización de las superficies con microorganismos y se dificulta su adherencia y multiplicación sobre las superficies. Por otra parte, puesto que no se ha observado ningún efecto biocida para los agentes, no están sujetos a las desventajas anteriormente mencionadas del empleo de biocidas.

20 Los agentes usados de acuerdo con la invención provocan una eliminabilidad más sencilla de ensuciamientos y una tendencia reducida a volver a ensuciarse y mejoran especialmente el rendimiento de limpieza de agentes de limpieza para superficies duras. Con ello, superficies tratadas o limpiadas correspondientemente se perciben limpias durante más tiempo.

25 Además, se ha observado que es posible tanto una eliminación más sencilla y más rápida de suciedad fecal como un enjuague mejorado del propio agente de limpieza seco (dado el caso coloreado) si a la formulación de agente de limpieza se añaden mezclas de polímeros que pueden usarse de acuerdo con la invención. Si la suciedad fecal se encuentra sobre una superficie así tratada, entonces la suciedad se puede eliminar sin fuerza mecánica considerable con el siguiente ciclo de lavado. Por regla general, esto se logra solo por la actuación mecánica del agua de lavado, sin que se necesite el apoyo adicional de la escobilla de inodoro. Si se dejan actuar formulaciones de agente de limpieza coloreadas durante más tiempo sobre la superficie y se produce con ello un cierto secado de la formulación, la película coloreada formada se elimina no obstante de manera sencilla y completa con el siguiente ciclo de lavado.

35 El uso de mezclas de polímeros que pueden usarse de acuerdo con la invención como aditivos en agentes de limpieza que contienen tensioactivos posibilita que se pueda limpiar en una única etapa de trabajo no solo una superficie, sino que simultáneamente se provea de una protección contra la suciedad. De esta manera, por ejemplo, se previene una calcificación, una adherencia de suciedad que contiene proteína o grasa e incluso el crecimiento de bacterias. Las superficies tratadas permanecen limpias durante más tiempo y, aparte de eso, se facilita considerablemente la limpieza posterior. Esto significa que las superficies deben limpiarse menos frecuentemente sin pérdida del aseo, y su limpieza posterior está unida en este aspecto a menos esfuerzo, ya que puede realizarse ahorrando tiempo y/o necesita agentes de limpieza más suaves. Así, en casos favorables, es posible lograr un efecto de limpieza suficiente durante un cierto tiempo solo con ayuda de agua, es decir, sin que se necesite el uso de un agente de limpieza convencional.

45 Los polímeros de las mezclas de polímeros que pueden usarse de acuerdo con la invención se pueden formular de manera fácil y sencilla con los componentes restantes del agente y pueden introducirse especialmente de manera muy sencilla también en formulaciones de agentes de limpieza convencionales. Especialmente, las propiedades de solubilidad ventajosas de estas sustancias dan como resultado que su introducción en agentes de limpieza habituales no conlleva ninguna limitación como, por ejemplo, una capacidad de pulverización deteriorada.

50 En otra forma de realización preferente de la invención, el agente que puede usarse de acuerdo con la invención contiene además al menos un derivado de ácido silícico hidrolizable.

55 Por derivados de ácido silícico hidrolizables se entienden especialmente los ésteres del ácido ortosilícico, especialmente los tetraalcoxisilanos y de manera incluso más preferente tetraetoxisilano. En el sentido de la presente invención, sin embargo, por derivados de ácido silícico hidrolizables también se entienden compuestos que también portan un resto de carbono en el átomo de silicio además de tres grupos alcoxi como, por ejemplo, N-(trietoxisililpropil)-O-poli(óxido de etileno)-uretano, cloruro de amonio de dimetil-octadecil-(3-(trimetoxisililpropil), dietilfosfatoetiltrióxido de silicio y la sal trisódica del ácido triacético de N-(trimetoxisililpropil)etilendiamina.

60 Los otros componentes contenidos en el agente usado de acuerdo con la invención están seleccionados según el tipo y la cantidad utilizada de manera que no se produce ninguna interacción indeseada con los polímeros que van a utilizarse de acuerdo con la invención.

65

Los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos un tensioactivo que está seleccionado de los tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos así como de sus mezclas. En cuanto a los tensioactivos que pueden usarse de acuerdo con la invención, se remite especialmente al escrito de publicación WO2008/10190.

5 Como tensioactivos aniónicos son apropiados preferentemente alquilbencenosulfonatos C₈-C₁₈, especialmente con aproximadamente 12 átomos de C en la parte alquilo, alcanosulfonatos C₈-C₂₀, monoalquilsulfatos C₈-C₁₈, alquilpoliglicoléter sulfatos C₈-C₁₈ con 2 a 6 unidades de óxido de etileno (EO) en la parte éter así como mono- y dialquilésteres C₈-C₁₈ del ácido sulfosuccínico. Además, también pueden usarse sulfonatos de α -olefina C₈-C₁₈, ácidos grasos C₈-C₁₈ sulfonados, especialmente dodecibencenosulfonato, etersulfatos de amida de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂, etercarboxilatos de alquilpoliglicol C₈-C₁₈, N-acilotauridas C₈-C₁₈, N-sarcosinatos C₈-C₁₈ y alquilsetionatos C₈-C₁₈ o sus mezclas. Los tensioactivos aniónicos se utilizan preferentemente como sales de sodio, pero también pueden estar contenidos como otras sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sales de magnesio, así como en forma de sales de amonio o de mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio, en el caso de que los sulfanatos también en forma de sus ácidos correspondientes, por ejemplo, ácido dodecibencenosulfónico. Ejemplos de tensioactivos de este tipo son cocoalquilsulfato de sodio, alcanosulfonato secundario de sodio con aproximadamente 15 átomos de C así como diocilsulfosuccinato de sodio. Han demostrado ser especialmente adecuados alquilsulfatos grasos de sodio y sulfatos de éter de alquilo graso + 2 OE con 12 a 14 átomos de C.

20 Como tensioactivos no iónicos deben mencionarse sobre todo poliglicoléter de alcohol C₈-C₁₈, es decir, alcoholes etoxilados y/o propoxilados con 8 a 18 átomos de C en la parte alquilo y 2 a 15 unidades de óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO), poliglicolésteres del ácido carboxílico C₈-C₁₈ con 2 a 15 EO, por ejemplo, ácido graso de sebo + 6 ésteres de EO, amidas de ácido graso etoxiladas con 12 a 18 átomos de C en la parte del ácido graso y 2 a 8 EO, óxidos de amina de cadena larga con 14 a 20 átomos de C y alquilpoliglicósidos de cadena larga con 8 a 14 átomos de C en la parte alquilo y 1 a 3 unidades de glicósido. Ejemplos de tensioactivos de este tipo son alcohol oleil-cetílico con 5 EO, nonilfenol con 10 EO, dietanolamida del ácido láurico, óxido de alquildimetilamina de coco y alquilpoliglucósido de coco con en promedio de 1,4 unidades de glucosa. Más preferentemente, se utilizan poliglicoléteres de alcohol graso C₈-18 con especialmente 2 a 8 EO, por ejemplo, alcohol graso + 7 éteres de EO, así como alquilpoliglucósidos C₈-10 con 1 a 2 unidades de glicósido.

30 En una forma de realización preferente de la invención, el tensioactivo no iónico está seleccionado del grupo que comprende polialquilenóxidos, especialmente alcoholes primarios alcoxilados, pudiendo estar los polialquilenóxidos también cerrados por grupos terminales, alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados, óxidos de amina y alquilpoliglucósidos así como sus mezclas.

35 Anfotensioactivos adecuados son, por ejemplo, betaínas de Fórmula (Rⁱⁱⁱ)(R^{iv})(R^v)N⁺CH₂COO⁻, en la que Rⁱⁱⁱ significa un resto alquilo interrumpido dado el caso por heteroátomos o grupos de heteroátomo con 8 a 25, preferentemente 10 a 21, átomos de carbono y R^{iv} así como R^v significan restos alquilo iguales o distintos con 1 a 3 átomos de carbono, especialmente alquildimetilcarboximetilbetaína C₁₀-C₁₈ y alquilamidopropildimetilcarboximetilbetaína C₁₁-C₁₇.

40 Tensioactivos catiónicos adecuados son, entre otras cosas, los compuestos de amonio cuaternario de Fórmula (R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N⁺ X⁻, en la que R^{vi} a R^{ix} representan cuatro restos alquilo iguales o distintos, especialmente dos de cadena larga y dos de cadena corta, y X⁻ representa un anión, especialmente un ion de haluro, por ejemplo, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de alquibencildidecilonio y sus mezclas.

45 En una forma de realización preferente, sin embargo, el agente contiene como componentes tensioactivos solo uno o varios tensioactivos aniónicos, preferentemente alquilsulfatos C₈-C₁₈ y/o alquiléter sulfatos C₈-C₁₈, y/o uno o varios tensioactivos no iónicos, preferentemente poliglicoléteres de alcohol graso C₈-18 con 2 a 8 EO y/o alquilpoliglucósidos C₈-10 con 1 a 2 unidades de glicósido.

50 En una forma de realización especialmente preferente de la invención, los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención contienen al menos un tensioactivo no iónico, que está seleccionado especialmente de los alcoholes propoxilados y/o etoxilados con 8 a 18 átomos de C en la parte alquilo y 2 a 15 unidades de óxido de etileno (EO) y/o de óxido de propileno (PO) así como de los alquilpoliglucósidos con 8 a 14 átomos de C en la parte alquilo y 1 a 3 unidades de glicósido.

55 Los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención contienen tensioactivos preferentemente en cantidades del 0,01 al 20 % en peso, especialmente del 0,05 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso y más preferentemente del 0,2 al 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente.

60 Los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención contienen agua y/o al menos un disolvente no acuoso. Como disolventes no acuosos se consideran preferentemente aquellos disolventes que son miscibles con agua en cualquier relación. Entre los disolventes no acuosos se incluyen, por ejemplo, alcoholes mono- o polivalentes, alcanolaminas, glicoléteres así como sus mezclas. Como alcoholes se utilizan especialmente etanol, isopropanol y n-propanol. Como eteralcoholes se consideran compuestos suficientemente solubles en agua con hasta 10 átomos de C en la molécula. Ejemplos de eteralcoholes de este tipo son monobutiléter de etilenglicol, monobutiléter de

65

propilenglicol, monobutiléter de dietilenglicol, monobutiléter de propilenglicol terciario y monoetiléter de propilenglicol, de los cuales son preferentes a su vez monobutiléter de etilenglicol y monobutiléter de propilenglicol. Sin embargo, en una forma de realización preferente, se utiliza etanol como disolvente no acuoso.

5 Los disolventes no acuosos pueden estar contenidos en el agente que puede usarse de acuerdo con la invención en cantidades del 0,01 al 99,9 % en peso, especialmente del 0,1 al 50 % en peso, y más preferentemente del 2 al 20 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente.

10 El agua está contenida en el agente que puede usarse de acuerdo con la invención en cantidades del 1 al 98 % en peso, especialmente del 50 al 95 % en peso, y más preferentemente del 80 al 93 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente.

15 En otra forma de realización preferente, el agente que puede usarse de acuerdo con la invención contiene un agente espesante. Para ello, se tienen en cuenta en principio todos los reguladores de la viscosidad utilizados en agentes de lavado y de limpieza en el estado de la técnica como, por ejemplo, espesantes naturales orgánicos (agar-agar, carragenina, goma de tragacanto, goma arábiga, goma guar, guaran, goma gellan, xantana, alginatos, pectinas, poliosas, goma de guar, harina de semilla de algarrobo, almidón, dextrinas, gelatina, caseína), sustancias naturales modificadas orgánicas (carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroxietil e hidroxipropilcelulosa y similares, éteres de harina de semillas así como otros derivados de polisacáridos y heteropolisacáridos), espesantes
20 completamente sintéticos orgánicos (compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, polímeros de vinilo, ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas) y espesantes inorgánicos (ácidos polisilícicos, minerales arcillosos como montmorillonita, zeolitas, ácidos silícicos). En una forma de realización preferente, el agente que puede usarse de acuerdo con la invención contiene goma xantana y goma de succinoglicano.

25 Si el agente que puede usarse de acuerdo con la invención contiene un especialmente, por regla general este está contenido en cantidades del 0,01 al 30 % en peso, especialmente del 0,2 al 15 % en peso.

30 La viscosidad de los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención puede ajustarse en un amplio intervalo según la finalidad de uso intencionada. Así, para limpiadores de baño y limpiadores multiusos, pueden ser preferentes en general formulaciones casi acuosas de baja viscosidad, mientras que para otras finalidades de uso, por ejemplo, agentes de limpieza para tazas de inodoro, pueden ser preferentes formulaciones espesas de mayor viscosidad. Por regla general, la viscosidad de los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo de 1 a 3000 mPas, preferentemente de 200 a 1500 mPas y más preferentemente de 400 a 900 mPas (viscosímetro Brookfield Rotovisco LV-DV II plus, husillo 31, 20 °C, 20 rpm).

35 En una forma de realización preferente, el agente que puede usarse de acuerdo con la invención presenta un valor de pH de menos de 9, especialmente un valor de pH de 0 a 6, preferentemente de 1 a 5 y más preferentemente de 2 a 4.

40 En otra forma de realización especialmente preferente, el agente que puede usarse de acuerdo con la invención contiene al menos un ácido. Como ácidos son apropiados especialmente ácidos orgánicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico, ácido adípico, ácido málico, ácido tartárico y ácido glucónico o incluso ácido sulfámico. Sin embargo, puede ser preferente si como ácido no se utiliza ácido acético. Pero también pueden utilizarse los ácidos inorgánicos ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico o sus mezclas. Resultan especialmente preferentes ácidos seleccionados del grupo que comprende ácido sulfámico, ácido
45 cítrico, ácido láctico y ácido fórmico. Se utilizan preferentemente en cantidades del 0,01 al 30 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 15 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente.

50 Los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden contener, aparte de eso, otros constituyentes habituales de agentes, especialmente agentes de limpieza, para el tratamiento de superficies duras, siempre que estos no interaccionen de manera indeseada con las sustancias usadas de acuerdo con la invención.

55 Como otros constituyentes de este tipo se consideran, por ejemplo, otros ácidos, sales, formadores de películas, sustancias activas antimicrobianas, adyuvantes, inhibidores de la corrosión, formadores de complejos, agentes secuestrantes, electrolitos, inhibidores de la espuma, sustancias auxiliares para la desintegración, sustancias activas de liberación de la suciedad o repelentes de la suciedad, absorbentes de UV, álcalis, agentes conservantes, agentes blanqueantes, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, enzimas, estabilizadores de enzima, sustancias abrasivas, polímeros así como sustancias aromáticas y colorantes. En conjunto, en los agentes preferentemente no deberían estar contenidos más del 30 % en peso de ingredientes adicionales, preferentemente del 0,01 al 30 % en peso, especialmente del 0,2 al 15 % en peso.

60 Los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden contener formadores de película que pueden contribuir a la mejor humectación de la superficie. Para ello, se consideran en principio todos los polímeros que forman película utilizados en el estado de la técnica en agentes de lavado y de limpieza. Sin embargo, el formador de película se selecciona preferentemente del grupo que comprende polietilenglicol, derivados de polietilenglicol así como
65 mezclas de los mismos, preferentemente con un peso molecular entre 200 y 20 000 000, más preferentemente entre 5000 y 200 000. El formador de película se utiliza ventajosamente en cantidades del 0,01 al 30 % en peso,

especialmente del 0,2 al 15 % en peso.

Los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden contener una o varias sustancias activas antimicrobianas, preferentemente en una cantidad del 0,01 al 1 % en peso, especialmente del 0,05 al 0,5 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 0,3 % en peso. Resultan adecuadas, por ejemplo, sustancias activas antimicrobianas de los grupos de los alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos o sus sales, ésteres de ácido carboxílico, amidas de ácido, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales así como formales de oxígeno y de nitrógeno, benzamidas, isotiazoles y sus derivados como isotiazolinas e isotiazolinonas, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos de superficie activa antimicrobiana, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, yodo-2-propinil-butyl-carbamato, yodo, yodóforos y peróxidos. Además, también pueden utilizarse aceites esenciales de efecto antimicrobiano que se ocupan simultáneamente de un aromatizado del agente de limpieza.

En los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden utilizarse adyuvantes solubles en agua y/o no solubles en agua. A este respecto, resultan preferentes adyuvantes solubles en agua, puesto que, por regla general, tienden menos a dejar residuos no solubles sobre superficies duras. Adyuvantes habituales que pueden estar presentes en el contexto de la invención son los ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular y sus sales, los ácidos policarboxílicos homopoliméricos y copoliméricos y sus sales, el ácido cítrico y sus sales, los carbonatos, fosfatos y silicatos. Entre los adyuvantes no solubles en agua se incluyen las zeolitas, que pueden usarse asimismo igualmente como mezclas de los adyuvantes anteriormente mencionados. En cuanto a otros adyuvantes y/o coadyuvantes que pueden utilizarse de acuerdo con la invención así como sus cantidades de uso preferentes, se remite al escrito de publicación WO2008/101909.

Inhibidores de la corrosión adecuados son, por ejemplo, las siguientes sustancias designadas de acuerdo con el INCI: ciclohexilamina, fosfato de diamonio, oxalato de dilitio, metilpropanol de dimetilamino, oxalato dipotásico, fosfato dipotásico, fosfato disódico, pirofosfato disódico, succinato tetrapropenílico disódico, dietilamonio de hexoxietilo, fosfato, nitrometano, silicato de potasio, aluminato sódico, hexametáfosfato sódico, metasilicato sódico, molibdato sódico, nitrito sódico, oxalato sódico, silicato sódico, dimeticona de estearamidopropilo, pirofosfato tetrapotásico, pirofosfato tetrasódico, trisopropanolamina. En cuanto a otros inhibidores de la corrosión que pueden utilizarse de acuerdo con la invención, especialmente también inhibidores de la corrosión del vidrio, se remite al escrito de publicación WO2008/101909.

Los formadores de complejos, también denominados agentes secuestrantes, son ingredientes capaces de complejar e inactivar iones metálicos para evitar sus efectos desventajosos sobre la estabilidad o la apariencia del agente, por ejemplo, enturbiamientos. A este respecto, por una parte, es importante complejar los iones de calcio y de magnesio de la dureza del agua incompatibles con numerosos ingredientes. Por otra parte, la complejación de los iones de metales pesados como hierro o cobre retrasa la descomposición oxidativa de los agentes acabados. Además, los formadores de complejos favorecen el efecto de limpieza. Resultan adecuados, por ejemplo, los siguientes formadores de complejos denominados de acuerdo con el INCI: aminotrimetileno, ácido fosfónico, ácido beta-alanina diacético, EDTA disódico cálcico, ácido cítrico, ciclodextrina, ácido ciclohexanodiamintetraacético, citrato de diamonio, EDTA de diamonio, ácido dietilenetriamina-pentametilenfosfónico, EDTA dipotásico, azacicloheptano-difosfonato de disodio, EDTA disódico, pirofosfato de disodio, EDTA, ácido etidróico, ácido galactárico, ácido glucónico, ácido glucurónico, HEDTA, hidroxipropil-ciclodextrina, metilciclodextrina, trifosfato de pentapotasio, ácido metilglicindiacético (MGDA), aminotrimetilen-fosfonato de pentasodio, etilendiamin-tetrametilen-fosfonato de pentasodio, pentetato de pentasodio, trifosfato de pentasodio, ácido pentético, ácido fítico, citrato de potasio, EDTMP de potasio, gluconato de potasio, polifosfato de potasio, trifosfonometilaminóxido de potasio, ácido ribónico, quitosan-metilen-fosfonato de sodio, citrato de sodio, dietilentiámin-pentametilen-fosfonato de sodio, dihidroxiethylglicinato de sodio, EDTMP de sodio, gluceptato de sodio, gluconato de sodio, glicereth-1-polifosfato de sodio, hexametáfosfato de sodio, metafosfato de sodio, metasilicato de sodio, fitato de sodio, polidimetilglicinofenolsulfonato de sodio, trimetafosfato de sodio, TEA-EDTA, polifosfato de TEA, tetrahidroxiethyl-etilendiamina, tetrahidroxiethyl-etilendiamina, etidronato de tetrapotasio, pirofosfato de tetrapotasio, EDTA de tetrasodio, etidronato de tetrasodio, pirofosfato de tetrasodio, EDTA tripotásico, dicarboximetil-alaninato de trisodio, EDTA trisódico, HEDTA trisódico, NTA trisódico y fosfato de trisodio.

En los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden estar contenidos además álcalis. En los agentes de acuerdo con la invención, como bases se utilizan preferentemente aquellas del grupo de los hidróxidos y de los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, especialmente carbonato de sodio o hidróxido de sodio. Pero también pueden usarse amoniaco y/o alcanolaminas con hasta 9 átomos de C en la molécula, preferentemente las etanolaminas, especialmente monoetanolamina.

En los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden estar contenidos igualmente agentes conservantes. Como tales pueden utilizarse fundamentalmente las sustancias mencionadas en las sustancias activas antimicrobianas.

De acuerdo con la invención, los agentes pueden contener además agentes blanqueadores. Agentes blanqueadores adecuados comprenden peróxidos, ácidos peroxi y/o perboratos, resulta especialmente preferente el peróxido de hidrógeno. Por el contrario, el hipoclorito de sodio es menos adecuado en el caso de agentes de limpieza formulados

de manera ácido a causa de la liberación de vapores de gas de cloro tóxicos, pero puede utilizarse en agentes de limpieza utilizados de manera alcalina. Eventualmente, además del agente blanqueante también puede estar contenido un activador de blanqueo. En cuanto a otros agentes blanqueantes que pueden utilizarse de acuerdo con la invención así como en cuanto a los activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo que pueden utilizarse de acuerdo con la invención así como en cuanto a sus cantidades de utilización preferentes, se remite al escrito de publicación WO2008/101909.

El agente que puede usarse de acuerdo con la invención también puede contener enzimas, preferentemente proteasas, lipasas, amilasas, hidrolasas y/o celulasas. Pueden estar añadidas al agente en cada forma establecida según el estado de la técnica. En el caso de agentes líquidos o en gel, a esto pertenecen especialmente soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posible, con bajo contenido de agua y/o mezcladas con estabilizadores. Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse, por ejemplo, mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero, preferentemente natural, o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas en las que las enzimas están rodeadas como en un gel solidificado o en aquellas del tipo núcleo-envoltura, en las que un núcleo que contiene enzimas está cubierto con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. En las capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otras sustancias activas, por ejemplo, estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, sustancias blanqueantes o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican según métodos conocidos en sí, por ejemplo, por granulación de agitación o de laminación o en procesos de lecho fluido. Ventajosamente, los granulados de este tipo tienen poco polvo, por ejemplo, por la aplicación de formadores de película poliméricos, y tienen estabilidad de almacenamiento a causa del recubrimiento.

Además, en agentes que contienen enzimas pueden estar previstos estabilizadores de enzimas para proteger una enzima contenida en un agente de acuerdo con la invención de deterioros como, por ejemplo, inactivación, desnaturalización o descomposición por influencias físicas, oxidación o disociación proteolítica. Como estabilizadores de enzimas son especialmente adecuados, respectivamente dependiendo de la enzima usada: hidrocloreto de benzamidina, bórax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sus sales o ésteres, sobre todo derivados con grupos aromáticos, por ejemplo, ácidos fenilborónicos sustituidos o sus sales o ésteres; aldehídos peptídicos (oligopéptidos con terminal C reducido), aminoalcoholes como mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C12, como ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados; alcoxilatos de amidas de ácidos grasos cerrados por grupos terminales; alcoholes alifáticos inferiores y sobre todo polioles, por ejemplo, glicerina, etilenglicol, propilenglicol o sorbitol; así como agentes reductores y antioxidantes como sulfito de sodio y azúcares reductores. Otros estabilizadores adecuados se conocen por el estado de la técnica. Preferentemente, se usan 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 de poliamino y con sales reductoras.

En cuanto a otras enzimas y estabilizadores de enzima que pueden utilizarse de acuerdo con la invención así como sus cantidades de uso preferentes, se remite al escrito de publicación WO2008/101909.

Como otros ingredientes, el agente que puede usarse de acuerdo con la invención puede contener finalmente una o varias sustancias aromáticas y/o uno o varios colorantes. A este respecto, como colorantes pueden usarse tanto colorantes solubles en agua como solubles en aceite, debiendo tenerse en cuenta, por una parte, la compatibilidad con otros ingredientes, por ejemplo, agentes blanqueantes, y no debiendo actuar de manera sustantiva, por otra parte, el colorante utilizado en las superficies, especialmente en la cerámica de inodoro, incluso en actuaciones más prolongadas. La elección de la sustancia aromática adecuada está limitada asimismo solo por interacciones posibles con los componentes del agente de limpieza restantes.

En cuanto a los agentes secuestrantes, electrolitos, inhibidores de la espuma, sustancias auxiliares para la desintegración, sustancias activas de liberación de la suciedad o repelentes de la suciedad y absorbentes de UV que pueden utilizarse preferentemente de acuerdo con la invención así como en cuanto a sus cantidades de utilización preferentes, se remite al escrito de publicación WO2008/101909.

Un limpiador que puede usarse de acuerdo con la invención para superficies duras también puede contener uno o varios agentes de expansión (INCI propulsores), habitualmente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, preferentemente del 1,5 al 30 % en peso, especialmente del 2 al 10 % en peso, más preferentemente del 2,5 al 8 % en peso, lo más preferentemente del 3 al 6 % en peso.

En cuanto a los agentes de expansión que pueden utilizarse preferentemente de acuerdo con la invención, se remite al escrito de publicación WO2008/101909.

Otro objeto de la presente invención también es un producto que contiene un limpiador que puede usarse de acuerdo con la invención para superficies duras, y un dispensador de pulverización. En el caso del producto, se trata en este caso tanto de un recipiente de una cámara como de un recipiente de múltiples cámaras, especialmente un recipiente de dos cámaras. Preferentemente, el dispensador de pulverización en este caso es un dispensador de pulverización

5 activado manualmente, especialmente seleccionado del grupo que comprende dispensadores de pulverización de aerosol (recipiente de gas comprimido; también denominado, entre otras cosas, pulverizador), dispensadores de pulverización autopresurizados, dispensadores de pulverización de bomba y dispensadores de pulverización de disparador, especialmente dispensadores de pulverización de bomba y dispensadores de pulverización de disparador con un recipiente de polietileno o tereftalato de polietileno transparente. Se describen con mayor detalle dispensadores de pulverización en el documento WO 96/04940 (Procter & Gamble) y las patentes estadounidenses citadas en este con respecto a dispensadores de pulverización, a los que se hace plena referencia en este contexto y cuyo contenido se incorpora por la presente en esta solicitud. Los dispensadores de pulverización de disparador y los atomizadores de bomba, en comparación con los recipientes de gas comprimido, poseen la ventaja de que no debe utilizarse ningún agente de expansión. Por rejillas, toberas, etc. adecuadas a través de las que pueden pasar partículas (denominadas «válvulas de boquilla») en el dispensador de pulverización puede añadirse al agente dado el caso la enzima contenida en esta forma de realización opcionalmente también en forma inmovilizada sobre partículas y dosificarse así como espuma de limpieza.

15 En el caso del agente que puede usarse de acuerdo con la invención, se trata preferentemente de un agente de limpieza, especialmente de un agente de limpieza para cerámica, más preferentemente de cerámica sanitaria.

20 La preparación de los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención puede realizarse de manera habitual en la técnica al mezclarse entre sí los componentes contenidos en el agente de manera adecuada.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el tratamiento de una superficie dura en el que la superficie se pone en contacto con un agente que puede usarse de acuerdo con la invención, como se describe en el texto anterior.

25 Este procedimiento puede realizarse como procedimiento de tratamiento independiente para la superficie, por ejemplo, para equiparla con propiedades que repelen la suciedad o uno o varias de las otras propiedades que provocan los agentes de acuerdo con la invención según la enseñanza de la presente invención. A este respecto, la superficie se pone en contacto con un agente de acuerdo con la invención.

30 Preferentemente, el procedimiento se realiza de manera que el agente se distribuye por toda la superficie y ventajosamente a continuación o bien se enjuaga tras un tiempo de actuación de 1 segundo a 20 minutos, preferentemente de 1 a 10 minutos, o bien se deja secar.

35 En una forma de realización preferente del procedimiento, la puesta en contacto se realiza a una temperatura de 5 a 50 °C, especialmente de 15 a 35 °C.

En una forma de realización especialmente preferente, el procedimiento representa un procedimiento de limpieza que sirve para la limpieza de la superficie.

40 Especialmente, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para el tratamiento de una superficie de cerámica, vidrio, acero inoxidable o plástico.

45 La invención se refiere al uso de un agente que puede usarse de acuerdo con la invención para la protección de una superficie dura contra ensuciamientos y/o para el desprendimiento más sencillo de nuevas suciedades de la superficie, tratándose en el caso del/de los ensuciamiento(s) especialmente de suciedad fecal y/o biopelículas y/o depósitos de proteínas.

50 En una forma de realización preferente de la invención, los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención sirven para la eliminación mejorada de suciedad fecal y/o biopelículas de las superficies de inodoros y/o para la reducción de la nueva suciedad de tales superficies con suciedad fecal y/o biopelículas. Para esto, el agente se distribuye ventajosamente por toda la superficie y o bien se enjuaga tras un tiempo de actuación de preferentemente 1 a 10 minutos o bien se deja secar. Tras el tratamiento de la superficie de este modo, la suciedad fecal es más sencilla de eliminar, frecuentemente sin la ayuda de agentes auxiliares mecánicos como, por ejemplo, una escobilla de inodoro. Además, se pueden enjuagar de manera más sencilla restos de agente de limpieza eventualmente secos.

55 Por razones técnicas de limpieza, por una parte, resulta más apropiado si las superficies presentan propiedades hidrófilas, puesto que tales superficies se pueden humedecer fácilmente con líquidos de limpieza habituales de base acuosa y, por lo tanto, facilitar los procesos de lavado. Por otra parte, también es deseable que las superficies, tras una limpieza con agua o con agentes de limpieza a base de agua, vuelvan a liberarse de la película de agua lo más rápidamente posible, así, el agua vuelve a escurrir lo más rápida y completamente posible y, por lo tanto, no permanece ninguna película de agua sobre la superficie. Por lo demás, durante el secado de la película de agua puede permanecer un ensuciamiento residual sobre la superficie, por ejemplo, una calcificación, que tiene apariencia desagradable y puede favorecer un nuevo ensuciamiento, por ejemplo, también por proteínas y microorganismos. Por esta razón, resulta muy ventajoso que el tratamiento de una superficie con los agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención haga hidrófila esta superficie. Esto facilita la humectación y el desprendimiento de suciedad y provoca simultáneamente que la superficie se "deshumecte" fácilmente de una película de agua, mediante lo cual se evita la

formación de gotas de agua y, por lo tanto, la permanencia de ensuciamientos residuales. Esta propiedad es especialmente provechosa donde las superficies están expuestas especialmente a depósitos de cal, de suciedad y de biopelículas, como típicamente tazas de inodoro, lavabos, bañeras y cabinas de ducha. Otra ventaja de esta propiedad se basa en que el agua escurre más rápido de superficies tratadas y estas secan más rápido con ello. Por regla general, durante el proceso de limpieza, tras el tratamiento de la superficie con el limpiador, es necesario un ciclo de lavado con agua pura. Resulta deseable que las superficies se vuelvan a secar rápidamente tras este ciclo de lavado, por ejemplo, porque una superficie que se seca rápidamente refuerza la impresión de aseo por parte de un consumidor.

5
10 Asimismo, es objeto de la presente invención el uso de un agente que puede usarse de acuerdo con la invención para el acabado bacteriostático de una superficie dura.

15 Una ventaja especial de las mezclas de polímeros usadas de acuerdo con la invención consiste en que sobre la superficie tratada con ello se suprime la colonización por y el crecimiento de microorganismos sin que fueran necesario para ello biocidas. De esta manera, se consigue un acabado de superficie sobre el que no pueden multiplicarse bacterias o solo pueden multiplicarse de una manera fundamentalmente retardada. Esto es una ventaja considerable en comparación con el estado de la técnica, especialmente teniendo en cuenta que el empleo de biocidas se considera cada vez más crítico en cuanto a la protección medioambiental y del consumidor.

20 Los limpiadores de baño que pueden usarse de manera especialmente preferente de acuerdo con la invención comprenden:

- del 0,5 al 12 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso y especialmente del 2 al 8 % en peso, de ácido orgánico y/o de una sal de ácidos orgánicos, preferentemente seleccionados de ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico y mezclas de los mismos así como sales de estos ácidos orgánicos;
- 25 - del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4 % en peso y especialmente del 0,5 al 3 % en peso, de tensioactivo(s), preferentemente tensioactivo(s) no iónico(s) y/o aniónico(s), más preferentemente tensioactivo(s) no iónico(s), especialmente alquilpoliglicósido(s);
- del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4 % en peso y especialmente del 0,5 al 3 % en peso, de espesante; así como
- 30 - del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 4 % en peso y especialmente del 0,05 al 3 % en peso, de al menos dos polímeros seleccionados del grupo que consta de un polialcoxilato de varios brazos, especialmente silil-polialcoxilato, una poliesteramida y un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico;
- con un valor de pH de 1 a 6, preferentemente de 3 a 5.

35 Los limpiadores de inodoro que pueden usarse de manera especialmente preferente de acuerdo con la invención comprenden:

- del 0,5 al 12 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso y especialmente del 2 al 8 % en peso, de ácido orgánico y/o de una sal de ácidos orgánicos, preferentemente seleccionados de ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico y mezclas de los mismos así como sales de estos ácidos orgánicos;
- 40 - del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4 % en peso y especialmente del 0,5 al 3 % en peso, de tensioactivo(s), preferentemente tensioactivo(s) no iónico(s) y/o aniónico(s), más preferentemente tensioactivo(s) no iónico(s), especialmente alquilpoliglicósido(s);
- 45 - del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4 % en peso y especialmente del 0,5 al 3 % en peso, de espesante; así como
- del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 4 % en peso y especialmente del 0,05 al 3 % en peso, de al menos dos polímeros seleccionados del grupo que consta de un polialcoxilato de varios brazos, especialmente silil-polialcoxilato, una poliesteramida y un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico;
- 50 - con un valor de pH de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3.

Los limpiadores multiusos que pueden usarse de manera especialmente preferente de acuerdo con la invención comprenden:

- 55 - del 0,05 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 2 % en peso y especialmente del 0,2 al 1 % en peso, de ácido orgánico y/o de una sal de ácidos orgánicos, preferentemente seleccionados de ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico y mezclas de los mismos así como sales de estos ácidos orgánicos;
- del 0,1 al 8 % en peso, preferentemente del 0,2 al 6 % en peso y especialmente del 0,5 al 5 % en peso, de tensioactivo(s), preferentemente tensioactivo(s) no iónico(s) y/o aniónico(s), más preferentemente sulfato(s), sulfonato(s), etoxilato(s) de alcohol graso, alquilpoliglicósido(s) o mezclas de los mismos;
- 60 - del 0,1 al 8 % en peso, preferentemente del 0,5 al 6 % en peso y especialmente del 1 al 5 % en peso, de ácido(s) graso(s), especialmente ácido(s) graso(s) C₁₂₋₁₈, y/o una sal de los mismos;
- del 0,1 al 6 % en peso, preferentemente del 0,2 al 5 % en peso y especialmente del 0,5 al 4 % en peso, de un disolvente orgánico, especialmente etanol; así como
- 65 - del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 4 % en peso y especialmente del 0,05 al 3 % en peso, de al menos dos polímeros seleccionados del grupo que consta de un polialcoxilato de varios brazos, especialmente

- silil-poliacoxilato, una poliesteramida y un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico; con un valor de pH de 8 a 12, preferentemente de 9 a 11.

Ejemplos de realización

5

Ejemplo 1: Síntesis de silil-poliacoxilatos de varios brazos

a) Preparación de un poliacoxilato terminado en trietoxisililo de seis brazos

10 Como material de partida se usó un poliol de poliéter que representa un poli(óxido de etileno-óxido de co-propileno) aleatorio de 6 brazos con una relación EO/PO de 80/20 y con un peso molecular de 12 000 g/mol, que se preparó por polimerización aniónica con apertura de anillo de óxido de etileno y óxido de propileno usando sorbitol como iniciador. Antes de la reacción adicional, el poliol de poliéter se calentó al vacío agitando durante 1 h a 80 °C. Se introdujo una solución de poliol de poliéter (3 g, 0,25 mmol), trietilendiamina (9 mg, 0,081 mmol) y dilaurato de dibutilestaño (9 mg, 0,014 mmol) en 25 ml de tolueno anhidro, a esto se añadió gota a gota una solución de (3-isocianatopropil)trietoxisilano (0,6 ml, 2,30 mmol) en 10 ml de tolueno anhidro. La solución se siguió agitando a 50 °C durante la noche. Tras la eliminación del tolueno al vacío, el producto bruto se lavó repetidas veces con éter anhidro. Tras el secado al vacío, se obtuvo el producto, que presenta respectivamente un grupo trietoxisililo en los extremos libres de los brazos poliméricos del prepolímero en forma de estrella, como un líquido viscoso incoloro. IR (película, cm^{-1}): 3349 (m, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1719 (s, -C=O), 1456 (m, -CH₂-, -CH₃), 1107 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (benceno-d₆, ppm): 1,13 (d, -CH₃ de brazos poliméricos), 1,21 (t, -CH₃ de grupos finales de silano), 3,47 (s, -CH₂ de brazos poliméricos), 3,74 (q, -CH₂ de grupos finales de silano). El poliacoxilato terminado en trietoxisililo obtenido presenta un peso molecular de 13 500.

25 b) Preparación de un poliacoxilato terminado en trietoxisililo de tres brazos

Se secó Voranol CP 1421 de la empresa DOW Chemicals al vacío agitando durante 1 h a 80 °C. Se añadieron lentamente 317 mg (1,0 de equivalente) de (3-isocianatopropil)trietoxisilano a 2,04 g (0,41 mmol) del poliol de poliéter seco. La mezcla de reacción se siguió agitando con gas protector a 100 °C durante 2 días hasta que la banda vibracional del grupo NCO había desaparecido en la medición de IR. Se obtuvo el producto, que presenta respectivamente un grupo trietoxisililo en los extremos libres de los brazos poliméricos del poliol de poliéter, como un líquido viscoso incoloro.

35 c) Preparación de una mezcla que contiene un poliacoxilato terminado en trietoxisililo de tres brazos así como de ocho brazos

Se secó Voranol 4053 de la empresa DOW Chemicals al vacío agitando durante 1 h a 80 °C. Se añadieron lentamente 20,9 mg (0,01 %) de dilaurato de dibutilestaño y 30,3 mg (1,0 de equivalente) de (3-isocianatopropil)trietoxisilano a 209 g (16,9 mmol) del poliol de poliéter seco. Como alternativa al dilaurato de dibutilestaño, también puede usarse, por ejemplo DABCO (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano) como catalizador. La mezcla de reacción se siguió agitando con gas protector a temperatura ambiente durante 2 días hasta que la banda NCO había desaparecido en la medición de IR. Se obtuvo el producto, que presenta respectivamente un grupo trietoxisililo en los extremos libres de los brazos poliméricos del poliol de poliéter y representa una mezcla de un poliacoxilato de 3 brazos así como uno de 8 brazos en una relación de aproximadamente 20/80, como un líquido viscoso incoloro (Hydrostellan S100).

45

Ejemplo 2: Prueba de reactor de inodoro con polímeros individuales y mezclas poliméricas

El efecto preventivo en cuanto a la reducción de biopelícula de distintos polímeros dependiendo de su concentración en un limpiador de inodoro de uso comercial se investigó en un sistema de prueba dinámico orientado a la aplicación. El efecto preventivo de los polímeros individuales se comparó además con el efecto de mezclas de estos polímeros. El denominado reactor de inodoro reajusta los ciclos de lavado de un retrete y, por lo tanto, la humectación y secado periódicos de superficies de cerámica.

Este sistema permite investigar la adhesión y la formación de biopelícula en un sistema de prueba sobre varias superficies distintas durante un espacio de tiempo definido de 48 h. En lugar de agua en un retrete real, en este modelo se conduce medio nuevo (TBY 1:50) a través de las baldosas.

55 El reactor se llena primero con 680 ml de medio y se inocula con una mezcla de bacterias, que consta de *Dermacoccus nishinomiyaensis* DSMZ 20448, *Bradyrhizobium japonicum* DSMZ 1982 y *Xanthomonas campestris* DSMZ 1526, que forma una biopelícula estable en entornos acuosos. La incubación se realiza durante la noche, para que la flora bacteriana pueda establecerse en el sistema.

60

Los «enjuagues de agua» se realizan controlados semiautomáticamente mediante una bomba y la apertura retardada de una válvula magnética. Se usan 680 ml de medio por ciclo de lavado. El primer y segundo día tras la incubación se lava respectivamente 15 veces, durando un ciclo de lavado individual 20 minutos.

Las baldosas se extraen tras un total de 30 ciclos de lavado al final del funcionamiento del reactor.

65

Antes de la sujeción en el reactor, las baldosas colocadas horizontalmente se sumergen en 15-20 ml de la solución polimérica con concentraciones definidas durante tres minutos, a continuación se enjuagan brevemente con agua y se secan durante dos horas a 60 °C. Como disolvente se usó una formulación de limpiador.

- 5 Tras la extracción del reactor, las baldosas de cerámica se secan a temperatura ambiente y a continuación se tiñen con respectivamente 6 ml de una solución de safranina O al 0,01 % durante 15 minutos. Después, se aspira la solución de tinción, se elimina de los vidrios con colorante no unido a H₂O dos veces destilado y se secan las baldosas coloreadas. Las superficies teñidas se escanean y se evalúan con Corel Draw Paint 9. El valor de fondo (originado por la cerámica) se mide mediante las superficies no tratadas y se deduce de la intensidad del color detectada de las baldosas coloreadas. La intensidad de la biopelícula sobre baldosas que se han tratado antes únicamente con el limpiador sin adición polimérica se toma como referencia para el 100 % de formación de biopelícula o el 0 % de reducción de biopelícula.

Tabla 1: Efecto reductor de biopelícula de polímeros individuales y combinaciones de los polímeros formulados en un limpiador de inodoro

Polímero(s)	Conc. [% en peso]	Reducción de biopelícula [%]
Copolímero de acrilamida de dialildimetilamonio y ácido acrílico	0,5	25 ± 7
DSM Hybrane DAEO 5000	0,1	35 ± 7
	0,5	36 ± 2
	1,0	49 ± 4
	1,5	61 ± 8
	2,0	67 ± 12
Hydrostellan S100	0,01	14 ± 5
	0,05	42 ± 6
	0,1	53 ± 9
	0,25	71 ± 4
	0,5	43 ± 2
	1,0	14 ± 14
Copolímero de acrilamida de dialildimetilamonio y ácido acrílico +	0,5	
DSM Hybrane DAEO 5000	0,1	58 ± 7
DSM Hybrane DAEO 5000 +	0,1	
Hydrostellan S100	0,05	69 ± 1
Control (sin polímero)	0	0

- 15 Las indicaciones en % en peso hacen referencia respectivamente a la cantidad obtenida de sustancia activa. En el caso de DSM Hybrane DAEO 5000, se trata de una poliesteramida que contiene grupos amonio cuaternizados y grupos polioxietileno de cadena larga.

- 20 Sorprendentemente, se comprobó que las combinaciones de los polímeros muestran un efecto preventivo considerablemente mayor en cuanto a la formación de biopelícula que los polímeros individuales en la misma cantidad de empleo. Por eso, debe entenderse que existe un efecto sinérgico. Por lo tanto, con el empleo de mezclas poliméricas puede obtenerse el mismo efecto total con una cantidad total relativamente menor de polímeros.

25 Ejemplo 3: Comprobación de las propiedades biocidas de los polímeros

Las propiedades biocidas de los polímeros individuales se investigaron de acuerdo con la norma DIN EN 1276 en *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus hirae*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Escherichia coli*.

- 30 Las propiedades biocidas se compararon a continuación con las propiedades biorrepulsivas de los polímeros, que se determinaron como se describe en el Ejemplo 2.

Como referencia para este ensayo sirvieron las baldosas que se trataron antes con agua para determinar una reducción de la biopelícula por el mismo limpiador de inodoro.

- 35 En cuanto a la eficacia biorrepulsiva, con la adición de los polímeros HydroStellan, DSM Hybrane Quat o DSM Hybrane 5000 el limpiador de inodoro mostró respectivamente una reducción de biopelícula aumentada de aproximadamente el 70 %. Por el contrario, se conserva en su mayor parte el efecto biocida de las distintas formulaciones de limpiador. Tanto las formulaciones de limpiador/polímero al 80 % en condiciones de «limpio» y «sucio» como las formulaciones al

ES 2 618 862 T3

10 % en condiciones de «limpio» mostraron el mismo efecto biocida que el limpiador de inodoro sin polímero.

Tabla 2: Confrontación de la eficacia (reducción de la biopelícula) biocida (norma EN1276) y biorrepulsiva de distintos polímeros formulados en el limpiador de inodoro

	Norma EN1276		80 %		Reducción de biopelícula [%]
	Concentración	limpio	sucio		
Limpiador de inodoro + 0,25 % en peso de Hydrostellan	<i>S. aureus</i>	2,97E+05	2,97E+05		71 ± 5
	<i>E. hirae</i>	1,32E+05	1,32E+05		
	<i>P. aeruginosa</i>	2,73E+05	2,73E+05		
	<i>E. coli</i>	1,73E+05	1,73E+05		
Limpiador de inodoro + 1 % en peso de DSM Hybrane DAEO Quat	<i>S. aureus</i>	2,97E+05	2,97E+05		66 ± 7
	<i>E. hirae</i>	1,32E+05	1,32E+05		
	<i>P. aeruginosa</i>	2,73E+05	2,73E+05		
	<i>E. coli</i>	1,73E+05	1,73E+05		
Limpiador de inodoro + 1 % en peso de DSM Hybrane DAEO 5000	<i>S. aureus</i>	2,97E+05	2,97E+05		68 ± 4
	<i>E. hirae</i>	1,32E+05	1,32E+05		
	<i>P. aeruginosa</i>	2,73E+05	2,73E+05		
	<i>E. coli</i>	1,73E+05	1,73E+05		
Limpiador de inodoro (control)	<i>S. aureus</i>	2,97E+05	2,97E+05		-6 ± 1
	<i>E. hirae</i>	1,32E+05	1,32E+05		
	<i>P. aeruginosa</i>	2,73E+05	2,73E+05		
	<i>E. coli</i>	1,73E+05	1,73E+05		

Ejemplo 4: Formulaciones

5

a) Formulaciones de limpiador de inodoro

Componente					
C9/11-8EO (Neodol 91/8E)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido fórmico	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Espesante xantana (Kelzan ASX-T)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Perfume	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
NaOH	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Copolímero de acrilamida de dialildimetilamonio y ácido acrílico	0,5	--	0,5	0,5	0,3
DSM Hybrane 5000	0,1	0,1	--	0,1	0,05
Hydrostellan S100	--	0,05	0,05	0,05	0,05
Colorantes	+	+	+	+	+
Agua	hasta 100				

10 Las indicaciones en la Tabla son en % en peso de sustancia activa con respecto a la composición total. El valor de pH de las composiciones se ajustó a 2,2. La viscosidad de las composiciones a 20 °C ascendió 550 mPaxs (Brookfield LV-DV II+, husillo 31, 20 rpm).

b) Formulaciones de limpiador de baño

Componente					
Alquilpoliglucósido C8/10 (Glucopon 215 UP)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido cítrico 1-hidrato	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Perfume	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NaOH	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Copolímero de acrilamida de dialildimetilamonio y ácido acrílico	0,5	--	0,5	0,5	0,3
DSM Hybrane 5000	0,1	0,1	--	0,1	0,05
Hydrostellan S100	--	0,05	0,05	0,05	0,05
Conservantes	+	+	+	+	+
Colorantes	+	+	+	+	+
Agua	hasta 100				

- 5 Las indicaciones en la Tabla son en % en peso de sustancia activa con respecto a la composición total. El valor de pH de las composiciones se ajustó a 3,9. La viscosidad de las composiciones a 20 °C ascendió a menos de 10 mPaxs (Brookfield LV-DV II+, husillo 31, 20 rpm).

c) Limpiadores multiusos

Componente					
Ácido alquilbencenosulfónico C10/13, sal de sodio (Maranil A55)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Sal de sodio de ácido graso C12/18	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
C12/18-7 EO (Dehydol LT7)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Citrato trisódico 2-hidrato	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Etanol	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Perfume	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Copolímero de acrilamida de dialildimetilamonio y ácido acrílico	0,5	--	0,5	0,5	0,3
DSM Hybrane 5000	0,1	0,1	--	0,1	0,05
Hydrostellan S100	--	0,05	0,05	0,05	0,05
Conservantes	+	+	+	+	+
Colorantes	+	+	+	+	+
Agua	hasta 100				

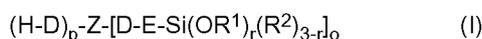
- 10 Las indicaciones en la Tabla son en % en peso de sustancia activa con respecto a la composición total. El valor de pH de las composiciones se ajustó a 10,0.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un agente que contiene un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico así como un polialcoxilato en forma de estrella de varios brazos y/o una poliesteramida para reducir la adherencia de microorganismos a una superficie dura.

2. Uso de un agente que contiene un copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico así como un polialcoxilato en forma de estrella de varios brazos y/o una poliesteramida para el acabado bacteriostático de una superficie dura.

3. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que en el caso del polialcoxilato en forma de estrella de varios brazos se trata de un silil-polialcoxilato, especialmente de un compuesto de Fórmula (I)



en la que

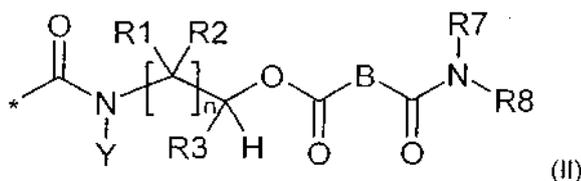
Z representa un resto (o+p)-valente con al menos tres átomos de carbono, preferentemente representa un resto hidrocarburo acíclico o cíclico al menos trivalente, especialmente de tri- a octavalente con 3 a 12 átomos de carbono,

D significa un resto polioxialquileo bivalente, pudiendo ser diferentes entre sí los restos polioxialquileo o+p unidos a Z y estando unido un resto D respectivamente a través de un átomo de oxígeno que pertenece a Z a Z y un átomo de oxígeno que pertenece a D a E o hidrógeno, y representando D preferentemente $-(CHR^3-CHR^4-O)_q-$, significando R^3 y R^4 independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo y significando q un número entero de 2 a 10 000,

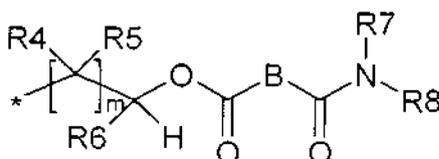
E representa un enlace químico o un resto orgánico bivalente con 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente un enlace covalente o el resto $-C(O)-NH-(CH_2)_{3-5}$,

OR^1 significa un grupo hidrolizable, R^1 y R^2 independientemente entre sí significan un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y r representa un número entero de 1 a 3 y o es un número entero ≥ 1 y p representa 0 o un número entero ≥ 1 , y o+p presenta un valor de 3 a 100, representando o preferentemente 1 o 2 y significando p un número de 3 a 8.

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la poliesteramida contiene al menos dos grupos de acuerdo con la Fórmula (II)

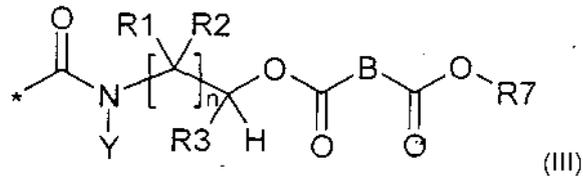


en la que
Y representa H, (ciclo)alquilo C_{1-20} , arilo C_{6-10} o



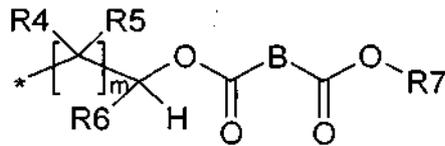
B representa alquileo C_{2-24} o arileno C_{6-24} ,
 $R1, R2, R3, R4, R5$ y $R6$ independientemente entre sí representan H, (ciclo)alquilo C_{1-8} o arilo C_{6-10} ,
 $R7$ y $R8$ independientemente entre sí representan alquilo C_{1-28} o arilo C_{6-10} sustituidos dado el caso por heteroátomos,
así como m y n independientemente entre sí adoptan un valor de 1 a 4.

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la poliesteramida contiene al menos dos grupos de acuerdo con la Fórmula (III)



en la que
Y representa H, (ciclo)alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₁₀ o

5



B representa alquileno C₂₋₂₄ o arileno C₆₋₂₄,

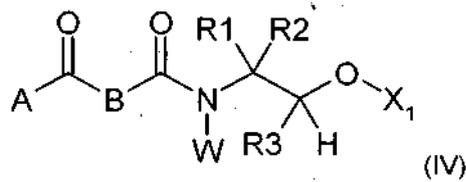
R1, R2, R3, R4, R5 y R6 independientemente entre sí representan H, (ciclo)alquilo C₁₋₈ o arilo C₆₋₁₀,

R7 representa alquilo C₁₋₂₈ o arilo C₆₋₁₀ sustituidos dado el caso por heteroátomos, así como m y n independientemente entre sí adoptan un valor de 1 a 4.

10

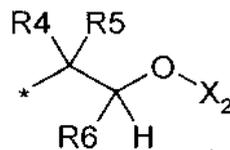
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que, en el caso de la poliesteramida, se trata de un polímero de acuerdo con la Fórmula (IV)

15

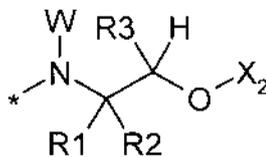


en la que
W representa H, alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₁₀ o

20

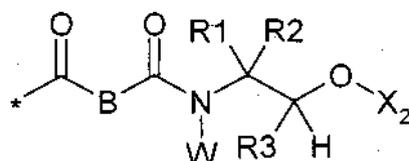


A representa OH o



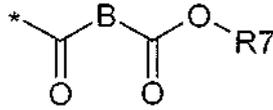
25

B representa alquileno C₂₋₂₄ o arileno C₆₋₂₄, X₁ representa

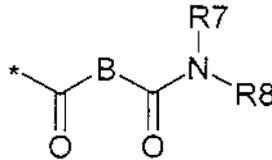


30

X₂ representa H, X₁,

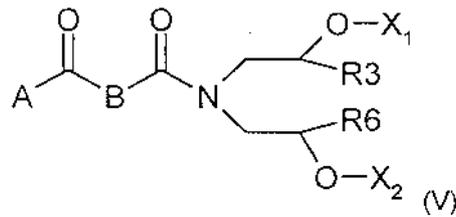


5 o



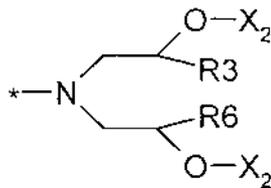
10 R1, R2, R3, R4, R5 y R6 independientemente entre sí representan H, alquilo C₁₋₈, arilo C₆₋₁₀ o -CH₂-OX₂, R7 y R8 independientemente entre sí representan alquilo C₁₋₂₈ o arilo C₆₋₁₀ sustituido dado el caso por heteroátomos.

7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que, en el caso de la poliesteramida, se trata de un polímero de acuerdo con la Fórmula (V)



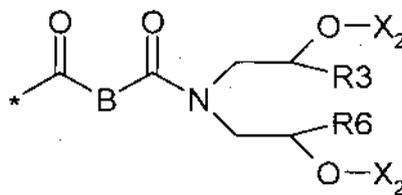
15

en la que
A representa OH o



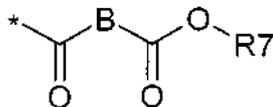
20

B representa alquileno C₂₋₂₄ o arileno C₆₋₂₄, X₁ representa

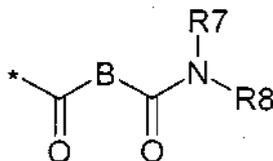


25

X₂ representa hidrógeno, X₁,



30 o



- 5 R3 y R6 independientemente entre sí representan H, alquilo C₁₋₈ o arilo C₆₋₁₀,
 R7 y R8 independientemente entre sí representan alquilo C₁₋₂₈ o arilo C₆₋₁₀ dado el caso sustituido por heteroátomos
 y/o sustituido por grupos que contienen heteroátomos.
- 10 8. Uso según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que R7 y R8 independientemente entre sí están
 sustituidos una o múltiples veces por grupos seleccionados de alcoholes, éteres, poliéteres, ésteres, cianuro,
 carbonato, uretano, urea, amida, imida, amina, imina, imidazol, oxima, sulfuro, tiol, tiourea, sulfona, óxido de sulfona,
 sulfato, fosfato, fosfina, óxido de fosfina, silano, silicona, silicato, flúor, cloro, bromo o yodo así como de grupos que
 contienen al menos uno de los grupos funcionales anteriormente mencionados.
- 15 9. Uso según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por que R7 y R8 independientemente entre sí contienen
 grupos amino cuaternizados o grupos poliéter, especialmente grupos polioxietileno, o cualquier mezcla de los mismos
 y están seleccionados especialmente de restos tri(m)etilamonioalquilo así como dado el caso grupos polioxietileno
 eterificados con 6 a 10 unidades de oxietileno.
- 20 10. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que en el caso de la acrilamida de amonio
 cuaternario del copolímero de acrilamida de amonio cuaternario y ácido acrílico se trata de una acrilamida de
 dialildimetilamonio.
11. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el agente contiene al menos un tensioactivo.
- 25 12. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el agente presenta un valor de pH de menos
 de 9, especialmente de 0 a 6, preferentemente de 1 a 5 y más preferentemente de 2 a 4.
13. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que en el caso del agente se trata de un agente de
 limpieza, preferentemente un agente de limpieza para cerámica, especialmente para cerámica sanitaria.