

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 981**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/36** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/EP2014/054646**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14139984**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14708897 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2970828**

54 Título: **Agente de limpieza para superficies duras que contiene éster de ácido fosfórico de un alcohol alquílico modificado con poliéter**

30 Prioridad:

**15.03.2013 DE 102013204615**

**19.03.2013 DE 102013204824**

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

**17.09.2018**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**Henkelstrasse 67**

**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**TACHIKAWA, KAORU;**

**ZIGANKE, KERSTIN y**

**KARSTEN, STEFAN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 681 981 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Agente de limpieza para superficies duras que contiene éster de ácido fosfórico de un alcohol alquílico modificado con poliéter

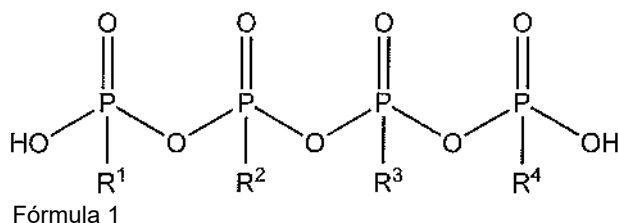
5 La presente invención se refiere a agentes de limpieza para superficies duras, que contienen tensioactivos y ésteres de ácido fosfórico de un alcohol alquílico modificado con poliéter, así como a su uso para la limpieza de superficies duras y para la generación de brillo sobre una superficie dura.

10 Los aditivos de brillo convencionales para formulaciones de limpieza para superficies duras se basan en aditivos de cera/polímero acrílico, que no respaldan una limpieza. Tales productos de mantenimiento, que generan brillo y que tienen al mismo tiempo un efecto de reparación, se ponen a disposición con frecuencia como composiciones ceras y requieren, para conseguir un efecto de brillo y reparación, la aplicación y el posterior pulido, dado el caso reiterado. 15 Tales agentes dejan una película sólida, que cierra la superficie. En particular sobre revestimientos de suelo, no obstante, tales composiciones pueden conducir a trayectorias de paso visibles debido a diferente sollicitación mecánica. Por ello se alisan las superficies irregulares y se genera ciertamente un brillo, sin embargo, la superficie también cambia visiblemente en cuanto a su propiedad. En la mayoría de los casos, precisamente las superficies más mates o estructuradas tratadas con las mismas tienen un aspecto barnizado, no renovado ni como nuevo. Las formulaciones disponibles actualmente son caras y, con frecuencia, los ingredientes no son solubles en agua.

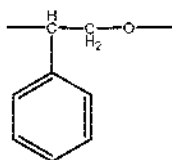
20 El documento US 6.403.546 B1 desvela composiciones para la limpieza y para el aumento del brillo sobre suelos, causando un plastificante tanto el efecto de limpieza como el mayor brillo y siendo el plastificante fosfato de tributoxiétilo.

25 Para facilitar la aplicación sería deseable facilitar aditivos para detergentes universales normales que causaran, ya en bajas concentraciones sin pulido, un efecto de brillo y de reparación sobre superficies duras, tales como por ejemplo cerámica, porcelana, gres, vidrio y laminado y, a este respecto, no dejaran ninguna estría o superficies pegajosas.

30 Este objetivo se resuelve de acuerdo con la invención mediante un agente de limpieza que contiene tensioactivo para superficies duras, que como aditivo de brillo contiene al menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol alquílico modificado con poliéter o su sal en una cantidad del 0,1 al 3 % en peso, poseyendo el éster de ácido fosfórico de un alcohol alquílico modificado con poliéter la fórmula general 1:



35 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o distintos y se seleccionan de R-O-(SO)<sub>a</sub>-(EO)<sub>b</sub>-(PO)<sub>c</sub>-(BO)<sub>d</sub>- y -OH, en la que 40 SO =



45 EO = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-,  
 PO = -CH-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O- y  
 BO = -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- y  
 a condición de que al menos uno, preferentemente al menos 2, en particular 3, de forma particularmente preferente 4 de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> no sean OH, en la que  
 50 a = de 1 a 20, preferentemente de 2,2 a 10, más preferentemente de 2,5 a 7, de forma particularmente preferente de 3 a 5,  
 b = de 1 a 100, preferentemente de 3 a 40, más preferentemente de 4 a 15, de forma particularmente preferente de 8 a 12,

c = de 0 a 10, en particular 0,  
d = de 0 a 10, en particular 0 y

R se selecciona de restos alquilo ramificados o lineales, saturados o insaturados con 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente lineales, saturados con 8 a 16, en particular 10 a 14 átomos de carbono.

Una ventaja de la invención es que los ésteres de ácido fosfórico provocan un efecto de brillo incluso cuando están contenidos en cantidades reducidas en agentes de limpieza. Otra ventaja de la invención es que los agentes de limpieza que contienen éster de ácido fosfórico de la invención no dejan ni un efecto grasiento o de irisado ni una película pegajosa sobre la superficie. Otra ventaja de la invención es que los agentes de limpieza que contienen éster de ácido fosfórico se pueden emplear también con agua dura. Otra ventaja de la invención es que los agentes de limpieza que contienen los ésteres de ácido fosfórico reducen la formación de manchas sobre superficies con el secado de formulaciones y los tiempos de secado no están sustancialmente prolongados en comparación con agentes de limpieza que no contienen ésteres de ácido fosfórico. Otra ventaja de la invención es que los agentes de limpieza acuosos que contienen los ésteres de ácido fosfórico y tensioactivos presentan una estabilidad muy buena.

Las formulaciones de agente de limpieza de acuerdo con la invención que contienen los ésteres de ácido fosfórico de acuerdo con la invención se describen a modo de ejemplo a continuación, sin que la invención deba quedar limitada a estas formas de realización ilustrativas. Si en lo sucesivo están indicados intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, los mismos no deben comprender solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que están mencionados de forma explícita, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que se pueden obtener mediante la extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si se describen en el marco de la presente invención compuestos, tales como por ejemplo poliéteres, que pueden presentar varias veces distintas unidades, las mismas pueden presentarse en estos compuestos distribuidos estadísticamente (oligómero estadístico) o de forma ordenada (oligómero de bloques). Las indicaciones con respecto a la cantidad de unidades en tales compuestos han de entenderse como valor medio, promediado con respecto a todos los compuestos correspondientes.

En el marco de la presente invención, los ácidos grasos o alcoholes grasos o sus derivados, siempre que no se indique otra cosa, representan ácidos carboxílicos ramificados o no ramificados o alcoholes o sus derivados con preferentemente de 6 a 22 átomos de carbono. Los primeros son preferentes por razones ecológicas especialmente debido a su base vegetal como materias primas renovables, pero sin limitar la enseñanza de acuerdo con la invención a los mismos. Especialmente, también pueden utilizarse correspondientemente, por ejemplo, los oxoalcoholes o sus derivados obtenibles tras la oxosíntesis de ROELEN.

Cuando en lo sucesivo se mencionen metales alcalinotérreos como contraiones para aniones monovalentes, eso significa que el metal alcalinotérreo solo está presente naturalmente en la mitad de la cantidad de sustancia, suficiente para equilibrar la carga, que el anión.

Las sustancias que también sirven como ingredientes de agentes cosméticos se denominan a continuación, dado el caso, de acuerdo con la nomenclatura *International Nomenclature Cosmetic Ingredient*, Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos (INCI). Los compuestos químicos llevan una denominación INCI en inglés, los ingredientes vegetales se especifican únicamente según Linneo en latín, los denominados nombres comunes como "agua", "miel" o "sal marina" se indican asimismo en latín. Las denominaciones INCI pueden extraerse del *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* - séptima edición (1997), editado por The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, EE. UU., y contiene más de 9000 denominaciones INCI así como referencias a más de 37 000 nombres comerciales y denominaciones técnicas incluidos los distribuidores asociados de más de 31 países. El *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* asigna los ingredientes a una o varias clases químicas (*Chemical Classes*), por ejemplo, éteres poliméricos, y una o varias funciones (*Functions*), por ejemplo, tensioactivos - agentes limpiadores, que se vuelven a explicar con más detalle y a los que, dado el caso, se remite asimismo a continuación.

La indicación CAS significa que, en el caso de la siguiente serie de números, se trata de una denominación del Chemical Abstracts Service.

A menos que se indique explícitamente otra cosa, las cantidades indicadas en porcentaje en peso (% en peso) se refieren a la totalidad del agente. A este respecto, estas indicaciones de cantidades porcentuales se refieren a contenidos activos.

En distintas formas de realización de la invención preferentemente 2, más preferentemente 3, lo más preferentemente 4 de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son R-O-(SO)<sub>a</sub>-(EO)<sub>b</sub>-(PO)<sub>c</sub>-(BO)<sub>d</sub>. R puede ser no igual o igual en los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ .

Los ésteres de ácido fosfórico particularmente preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que a = de 2,5 a 5, b = de 4 a 12 y c = d = 0. En otras formas de realización preferentes, a = de 3,0 a 3,3, b = de 4 a 11, por ejemplo 4, 6, 10 u 11, preferentemente de 8 a 11 y c = d = 0.

Los ésteres de ácido fosfórico de acuerdo con la invención particularmente ventajosos están caracterizados por que R está seleccionado de restos alquilo saturados lineales con 8 a 16, en particular 10 a 14 átomos de carbono. De forma particularmente preferente, R es una mezcla de restos alquilo saturados lineales con 12 y 14 átomos de carbono.

5 Dependiendo del valor de pH del agente de limpieza, los ésteres de ácido fosfórico pueden estar presentes también como sales en forma parcial o completamente neutralizada. Como contraiones pueden servir en distintas formas de realización en particular iones de metal alcalino y alcalinotérreo así como iones de amonio dado el caso sustituidos.

10 Los ésteres de ácido fosfórico contenidos en los agentes de limpieza de acuerdo con la invención se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos conocidos por el experto en la materia, tales como están descritos por ejemplo en el documento EP0940406. Preferentemente, los ésteres de ácido fosfórico de acuerdo con la invención se preparan de acuerdo con los procedimientos descritos a continuación. En esencia, el procedimiento comprende etapas de alcoxilación. El experto en la materia encuentra indicaciones correspondientes para llevar a cabo las alcoxilaciones por ejemplo en los documentos DE10054462, WO1992012950 y WO2005026273.

15 El procedimiento para la preparación de ésteres de ácido fosfórico adecuados para el uso en los agentes de limpieza de acuerdo con la invención comprende las etapas del procedimiento

20 A) facilitación de al menos un alcohol alquílico saturado o insaturado, ramificado o lineal con 8 a 20 átomos de carbono o mezclas de varios de tales alcoholes alquílicos,

B) reacción con, con respecto al al menos un alcohol alquílico, de 2,2 a 10 moles, preferentemente de 2,5 a 7 moles, de forma particularmente preferente de 3 a 4 moles, de óxido de estireno a una temperatura de 80 a 150 °C, preferentemente de 100 a 140 °C, en particular de 110 a 130 °C y una presión de 0,4 a 1,2 bar, preferentemente de 0,6 a 1 bar, de forma particularmente preferente de 0,7 a 0,9 bar,

25 C) reacción con, con respecto al al menos un alcohol alquílico, de 3 a 20 moles, preferentemente de 4 a 15 moles, de forma particularmente preferente de 8 a 12 moles de óxido de etileno a una temperatura de 80 a 130 °C, preferentemente de 100 a 125 °C, en particular de 110 a 120 °C y una presión de 0,5 a 6,0 bar, preferentemente de 0,6 a 3,0 bar, de forma particularmente preferente de 0,8 a 1,5 bar,

30 D) reacción con, con respecto al al menos un alcohol alquílico, de 0 a 10 moles, preferentemente 0 moles de óxido de propileno a una temperatura de 80 a 130 °C, preferentemente de 100 a 125 °C, en particular de 110 a 120 °C y una presión de 0,5 a 6,0 bar, preferentemente de 0,6 a 3 bar, de forma particularmente preferente de 0,8 a 1,5 bar,

35 E) reacción con, con respecto al al menos un alcohol alquílico, de 0 a 10 moles, preferentemente 0 moles de óxido de butileno a una temperatura de 80 a 130 °C, preferentemente de 100 a 125 °C, en particular de 110 a 120 °C y una presión de 0,5 a 6,0 bar, preferentemente de 0,6 a 3,0 bar, de forma particularmente preferente de 0,8 a 1,5 bar,

40 F) reacción con, con respecto al al menos un alcohol alquílico, de 0,1 a 1,0 moles, preferentemente de 0,1 a 0,5 moles, de forma particularmente preferente de 0,2 a 0,3 moles de poli(ácido fosfórico)  $P_4O_{10}$  a una temperatura de 50 a 110 °C, preferentemente de 60 a 100 °C, en particular de 70 a 90 °C y una presión de 0,4 a 1,2 bar, preferentemente de 0,6 a 1 bar, de forma particularmente preferente de 0,7 a 0,9 bar y dado el caso

H) purificación del éster de ácido fosfórico obtenido.

45 Las etapas de procedimiento D), E) y H) del procedimiento son opcionales, esto se expresa en las etapas del procedimiento D) y E) por la expresión "reacción con 0 moles" de óxido de alquileo.

50 El alcohol facilitado en la etapa de procedimiento A) del procedimiento está seleccionado preferentemente de alcoholes alquílicos primarios saturados lineales con 8 a 16, en particular 10 a 14 átomos de carbono o mezclas de tales alcoholes, de forma particularmente preferente, el alcohol representa una mezcla de alcoholes alquílicos primarios saturados lineales con 12 y 14 átomos de carbono.

55 En las etapas de procedimiento B a E del procedimiento, la alcoxilación se realiza en presencia de catalizadores, preferentemente catalizadores (alcalinos) básicos tales como metanolatos de metal alcalino, hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio. Son particularmente preferentes metanolato de sodio y potasio, que se emplean preferentemente de forma ventajosa en cantidades de catalizador del 0,1 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,2 al 0,8 % en peso, calculado como sólido y con respecto al producto de reacción obtenido.

60 Es ventajoso y, por tanto, preferente llevar a cabo el procedimiento sin agua, habiéndose de entender por la expresión "sin agua" en relación con la presente invención una cantidad de menos del 0,5 % en peso de agua con respecto a toda la preparación de reacción. Asimismo es ventajoso llevar a cabo el procedimiento sin disolvente, es decir, sin adición de disolventes.

65 Un procedimiento particularmente preferente está caracterizado por que en la etapa del procedimiento B) se emplean de 3 a 4 moles, en la etapa del procedimiento C), de 8 a 12 moles y en las etapas del procedimiento D) y E), 0 moles, en cada caso con respecto al alcohol alquílico, del respectivo óxido de alquileo.

Los ésteres de ácido fosfórico que se pueden preparar mediante el procedimiento pueden representar mezclas de ésteres de ácido fosfórico que contienen, aparte de los ésteres de ácido fosfórico que se han descrito anteriormente de la fórmula general 1, también aquellos ésteres de ácido fosfórico en los que se ha escindido al menos uno de los enlaces P-O-P.

5 En los agentes de limpieza de acuerdo con la invención, los ésteres de ácido fosfórico están contenidos en una cantidad del 0,1 a 3 % en peso, preferentemente del 0,3 al 0,9 % en peso, de forma particularmente preferente de forma aproximada el 0,6 % en peso con respecto al agente de limpieza listo para el uso.

10 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención son en particular formulaciones acuosas, entendiéndose por el término "acuosa" un contenido de agua de al menos 30, preferentemente 80, de forma particularmente preferente 90 % en peso de agua con respecto a toda la formulación.

15 Aparte de los ésteres de ácido fosfórico, los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen al menos un tensioactivo, seleccionado preferentemente del grupo compuesto por tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros así como mezclas de los mismos.

20 Los tensioactivos contenidos en el agente de limpieza pueden ser cualquier tensioactivo que sea conocido para el uso en agentes de limpieza. En una forma de realización preferente, el al menos un tensioactivo se selecciona del grupo de los tensioactivos no iónicos, de los tensioactivos aniónicos, de los tensioactivos anfóteros, de los tensioactivos catiónicos así como mezclas de los mismos.

25 Los tensioactivos no iónicos en el marco de la invención pueden ser alcoxilatos tales como poliglicoléter, poliglicoléter de alcohol graso, poliglicoléter de alquilfenol, poliglicoléter protegido con grupo terminal, éteres mixtos e hidroxietéres mixtos y poliglicolésteres de ácido graso. Asimismo se pueden usar polímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, alcanolamidas de ácido graso y poliglicoléteres de ácido graso. Otra clase importante de tensioactivos no iónicos que se pueden usar de acuerdo con la invención son los tensioactivos de poliálcool y aquí en particular los glicotensioactivos, tales como alquilpoliglicósidos y glucamidas de ácido graso. Son particularmente preferentes los alquilpoliglicósidos, en particular los alquilpoliglucósidos, siendo de forma particularmente preferente el alcohol un alcohol graso de cadena larga o una mezcla de alcoholes grasos de cadena larga con cadenas de alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> ramificadas o no ramificadas y ascendiendo el grado de oligomerización (DP) de los azúcares a entre 1 y 10, preferentemente 1 a 6, en particular 1,1 a 3, de forma extremadamente preferente 1,1 a 1,7, por ejemplo, alquil-C<sub>8-10</sub>-1,5-glucósido (DP de 1,5). Además se prefieren también los alcoxilatos de alcohol graso (poliglicoléter de alcohol graso), en particular alcoholes C<sub>8-22</sub> saturados o insaturados, no ramificados o ramificados, alcoxilados con óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO) con un grado de alcoxilación de hasta 30, preferentemente alcoholes grasos C<sub>12-22</sub> etoxilados con un grado de etoxilación de menos de 30, preferentemente de 12 a 28, en particular de 20 a 28, de forma particularmente preferente 25, por ejemplo etoxilatos de alcohol graso C<sub>16-18</sub> con 25 EO.

40 Adicionalmente o de forma independiente del tensioactivo no iónico, el agente de limpieza de acuerdo con la invención puede contener al menos un tensioactivo aniónico. En este caso son tensioactivos aniónicos preferentes sulfatos de alcohol graso, etersulfatos de alcohol graso, etersulfatos de dialquilo, sulfatos de monoglicérido, sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alcano, sulfonatos de éter, sulfonatos de n-alquiléter, sulfonatos de éster y ligninosulfonatos. Asimismo se pueden usar en el marco de la presente invención cianamidas de ácido graso, sulfosuccinatos (ésteres de ácido sulfosuccínico), en particular mono- y di-alquil-C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-ésteres de ácido sulfosuccínico, sulfosuccinamatos, sulfosuccinamidas, isetionatos de ácido graso, sulfonatos de acilaminoalcano (tauridas de ácido graso), sarcosinatos de ácido graso, ácidos etercarboxílicos y alquil(éter)fosfatos así como sales de ácido  $\alpha$ -sulfograso, glutamatos de acilo, disulfatos de monoglicérido y éteres de alquilo del disulfato de glicerina.

50 En el marco de la presente invención se prefieren los sulfonatos de alquilbenceno lineales, sulfatos de alcohol graso y/o etersulfatos de alcohol graso, en particular los sulfatos de alcohol graso. Los sulfatos de alcohol graso son productos de reacciones de sulfatación en alcoholes correspondientes, mientras que los etersulfatos de alcohol graso son productos de reacciones de sulfatación en alcoholes alcoxilados. A este respecto, el experto en la materia en general entiende por alcoholes alcoxilados los productos de reacción de óxido de alquileo, preferentemente óxido de etileno, con alcoholes, en el sentido de la presente invención preferentemente con alcoholes de mayor longitud de cadena. Por norma general se produce a partir de n moles de óxido de etileno y un mol de alcohol, dependiendo de las condiciones de reacción, una mezcla compleja de productos de adición con diferentes grados de etoxilación. Otra forma de realización de la alcoxilación consiste en el empleo de mezclas de los óxidos de alquileo, preferentemente de la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Son etersulfatos de alcohol graso preferentes los sulfatos de alcoholes grasos de menor grado de etoxilación con 1 a 4 unidades de óxido de etileno (EO), en particular de 1 a 2 EO, por ejemplo 1,3 EO. En los sulfonatos de alquilbenceno se prefieren en particular aquellos con aproximadamente 12 átomos de C en la parte de alquilo, por ejemplo alquil-C<sub>10-18</sub>-bencenosulfonato de sodio lineal. Los sulfonatos de olefina preferentes presentan una longitud de cadena de carbono de 14 a 16.

65

Los tensioactivos aniónicos se emplean preferentemente como sales de sodio, pero pueden estar contenidos también como otras sales de metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo sales de magnesio, así como en forma de sales de amonio o mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio, en el caso de los sulfonatos también en forma de su ácido correspondiente, por ejemplo ácido dodecibencenosulfónico.

5 Aparte de los tipos de tensioactivos que se han mencionado hasta ahora, el agente de acuerdo con la invención puede contener además también tensioactivos catiónicos y/o tensioactivos anfóteros.

10 Tensioactivos anfóteros adecuados son, por ejemplo, betaínas de la Fórmula  $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$ , en la que  $R^{iii}$  significa un resto alquilo interrumpido dado el caso por heteroátomos o grupos de heteroátomos 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 alquil-dimetilcarboximetilbetaína  $C_{10}-C_{18}$  y alquilamidopropil-dimetilcarboximetilbetaína  $C_{11}-C_{17}$ . Tensioactivos catiónicos adecuados son, entre otras cosas, los compuestos de amonio cuaternarios 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 didecil-dimetil-amonio, cloruro de alquil-bencil-didecil-amonio y sus mezclas. Otros tensioactivos catiónicos adecuados son los compuestos con actividad superficial cuaternarios, en particular con un grupo sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio, que se conocen también como principios activos antimicrobianos. Mediante el empleo de compuestos con actividad superficial cuaternarios con efecto antimicrobiano, el agente se puede configurar con un efecto antimicrobiano o se puede mejorar su efecto antimicrobiano ya presente a causa de otros ingredientes.

20 El contenido total de tensioactivo de una formulación de agente de limpieza de este tipo, preferentemente acuosa, preferentemente asciende a del 0,1 al 40 % en peso y de forma particularmente preferente del 0,1 al 12,0 % en peso con respecto a la totalidad de la formulación.

25 Además pueden estar contenidos en el agente de limpieza otros ingredientes que están contenidos habitualmente en agentes de limpieza para superficies duras. Este grupo de otros posibles ingredientes incluye, pero sin limitación, ácidos, bases, disolventes orgánicos, sales, complejantes, cargas, adyuvantes, agentes de blanqueo así como mezclas de los mismos.

30 Sales solubles en agua

35 El agente de limpieza de acuerdo con la invención puede contener además una o varias sales solubles en agua en una cantidad de en total del 0,1 al 75 % en peso. A este respecto se puede tratar de sales inorgánicas y/u orgánicas.

40 A este respecto, las sales inorgánicas que se pueden emplear de acuerdo con la invención están seleccionadas preferentemente del grupo que comprende halogenuros, sulfatos, sulfitos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, nitratos, nitritos, fosfatos y/u óxidos de los metales alcalinos, de los metales alcalinotérreos, del aluminio y/o de los metales de transición solubles en agua incoloros; además se pueden emplear sales de amonio. A este respecto son particularmente preferentes halogenuros y sulfatos de los metales alcalinos; preferentemente, la al menos una sal inorgánica por lo tanto está seleccionada del grupo que comprende cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio así como mezclas de los mismos. En una forma de realización preferente se usa cloruro de sodio y/o sulfato de sodio.

45 En el caso de las sales orgánicas que se pueden emplear de acuerdo con la invención se trata en particular de sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio, de aluminio y/o de metales de transición de los ácidos carboxílicos solubles en agua incoloras. Preferentemente, las sales están seleccionadas del grupo que comprende formiato, acetato, propionato, citrato, malato, tartrato, succinato, malonato, oxalato, lactato así como mezclas de los mismos.

50 Disolvente

55 En una forma de realización, el agente de limpieza de acuerdo con la invención es un agente de limpieza acuoso para superficies duras. Aparte de agua puede contener, en una forma de realización preferente, uno o varios disolventes orgánicos solubles en agua adicionales, habitualmente en una cantidad de 0 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 12 % en peso, en particular del 3 al 8 % en peso.

60 Los disolventes se emplean en el marco de la enseñanza de acuerdo con la invención en función de la necesidad en particular como hidrotrópico y regulador de la viscosidad. Tienen un efecto de promotor de la disolución en particular para tensioactivos y electrolito así como perfume y colorante y contribuyen así a su incorporación, evitan la configuración de fases de cristal líquido y participan en la formación de productos claros. La viscosidad del agente de acuerdo con la invención se reduce con una cantidad creciente de disolvente. Finalmente, con una cantidad creciente de disolvente se reduce el punto de enturbiamiento con refrigeración y de clarificación del agente de acuerdo con la invención.

Los disolventes adecuados son por ejemplo hidrocarburos C1-20 ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, preferentemente saturados, preferentemente hidrocarburos C2-15, con al menos un grupo hidroxilo y dado el caso una o varias funciones éter C-O-C, es decir, átomos de oxígeno que interrumpen la cadena de átomos de carbono.

5 Son disolventes preferentes los alquilenglicoles C2-6, dado el caso eterificados en un lado con un alcohol C1-6, y poli-alquilenglicoléteres C2-3 con en promedio 1 a 9 grupos alquilenglicol iguales o distintos, preferentemente iguales por molécula al igual que alcoholes C1-6, preferentemente etanol, n-propanol o iso-propanol.

10 Disolventes ejemplares son los siguientes compuestos conocidos de acuerdo con INCI: buteth-3, butoxidiglicol, butoxietanol, butoxiisopropanol, butoxipropanol, alcohol de n-butilo, alcohol de t-butilo, butilenglicol, butiloctanol, dietilenglicol, dimetoxidiglicol, dimetil éter, dipropilenglicol, etoxidiglicol, etoxietanol, etil hexanodiol, glicol, hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, hexil alcohol, hexilenglicol, isobutoxiopropanol, isopentildioliol, alcohol isopropílico (iso-propanol), 3-metoxibutanol, metoxidiglicol, metoxietanol, metoxiisopropanol, metoximetilbutanol, metoxi PEG-10, metilal, alcohol metílico, metilhexiléter, metilpropanodiol, neopentilglicol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6-metiléter, pentilenglicol, fenoxietanol, PPG-7, PPG-2-buteth-3, PPG-2-butiléter, PPG-3-butiléter, PPG-2-metiléter, PPG-3-metiléter, PPG-2 propiléter, propanodiol, alcohol propílico (n-propanol), propilenglicol, propilenglicol butil éter, propilenglicol propiléter, alcohol tetrahidrofurfurílico, trimetilhexanol.

20 Además se prefieren polialquilenglicoles de cadena más larga, en particular polipropilenglicoles. A este respecto se prefiere en particular por ejemplo el PPG-400 o el PPG-450, pero también se pueden emplear en el sentido de la presente invención polipropilenglicoles con mayores longitudes de cadena.

25 Preferentemente, el disolvente está seleccionado del grupo que comprende etanol, propanol, isopropanol, etilenglicol, butilglicol, propilenglicol, polipropilenglicoles así como mezclas de los mismos.

Son disolventes extremadamente preferentes los alcoholes C2 y C3, etanol, n-propanol y/o iso-propanol así como los polialquilenglicoles, sobre todo polipropilenglicoles, en particular el PPG-400.

30 Como promotores de la disolución en particular para perfume y colorantes se pueden emplear, excepto los disolventes que se han descrito anteriormente, por ejemplo también alcanolaminas.

#### Adyuvantes

35 Además, el agente de limpieza de acuerdo con la invención puede contener todos los soportes (adyuvantes) empleados habitualmente en agentes de lavado y de limpieza, en particular silicatos, carbonatos, coadyuvantes orgánicos y también los fosfatos.

40 Entre los silicatos se puede mencionar por un lado silicatos de sodio estatificados cristalinos de la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4 e y un número de 0 a 20 y siendo valores preferentes para x 2, 3 o 4. Además se pueden emplear también silicatos de sodio amorfos con un módulo  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, entre los que se encuentra también vidrio soluble. En el marco de la presente invención se entiende por el término "amorfo" también "amorfo a los rayos X". Esto quiere decir que los silicatos no proporcionan ningún reflejo de rayos X nítido en experimentos de difracción de rayos X, tal como son típicos de sustancias cristalinas, sino que en todo caso presentan uno o varios máximos de la radiación de rayos X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grado del ángulo de difracción. Además se pueden emplear zeolitas como sustancias soporte, preferentemente zeolita A y/o P. Sin embargo, también es adecuada zeolita X así como mezclas de A, X y/o P.

50 Como carbonatos pueden estar contenidas tanto las sales de monometal alcalino como las sales de dimetal alcalino del ácido carbónico así como sesquicarbonatos en los agentes. Los iones de metal alcalino preferentes representan iones de sodio y/o potasio, por tanto son particularmente preferentes soda (carbonato de sodio) y potasa (carbonato de potasio).

55 Evidentemente es posible también un empleo de los fosfatos conocidos en general como sustancias adyuvantes, siempre que no se deba evitar un empleo de este tipo por motivos ecológicos. Entre la pluralidad de los fosfatos disponibles en el mercado, los fosfatos de metal alcalino con particular preferencia de trifosfato pentasódico o pentapotásico (polifosfato de sodio o potasio) tiene la máxima importancia en la industria de agentes de lavado y de limpieza. A este respecto, "fosfatos de metal alcalino" es la denominación resumida de sales de metal alcalino (en particular de sodio y potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que se puede diferenciar entre ácidos metafosfóricos ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> y ácido ortofosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , aparte de representantes de mayor peso molecular. Son fosfatos adecuados el dihidrogenofosfato de sodio,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , el hidrogenofosfato disódico (fosfato sódico secundario),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , el fosfato trisódico, fosfato de sodio terciario,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , el difosfato tetrasódico (pirofosfato de sodio),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , así como los fosfatos de sodio y potasio de mayor peso molecular que se producen por la condensación del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  o del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en los que se puede diferenciar entre los representantes cíclicos, los metafosfatos de sodio y potasio y los tipos en forma de cadena, los polifosfatos de sodio y potasio. En particular para

los últimos se usa una pluralidad de denominaciones: fosfatos fundidos o calcinados, sal de Graham, sal de Kurrol y de Maddrell. Todos los fosfatos de sodio y potasio superiores se denominan conjuntamente fosfatos condensados.

5 Como coadyuvantes orgánicos pueden estar contenidos en particular policarboxilatos/poli(ácidos carboxílicos), policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos (véase más adelante) así como fosfonatos.

10 Las sustancias soporte orgánicas útiles son por ejemplo los poli(ácido carboxílicos) que se pueden emplear en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por poli(ácidos carboxílicos) aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo, esto son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcares, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que no se debe objetar un uso de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Son sales preferentes las sales de los poli(ácidos carboxílicos), tales como ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácido metilglicindiacético, ácidos de azúcares y mezclas de los mismos. Además de las sales se pueden emplear también los ácidos en sí.

20 Como adyuvantes son adecuados además policarboxilatos poliméricos, estos son por ejemplo las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol. En el caso de las masas moleculares indicadas para los policarboxilatos poliméricos se trata a este respecto de masas moleculares promedio en peso  $M_w$  de la respectiva forma de ácido, que se han determinado fundamentalmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), empleándose un detector UV. A este respecto, la medición se realizó frente a un patrón externo de poli(ácido acrílico), que a causa de su relación estructural con los polímeros examinados proporciona valores de peso molecular realistas.

25 Además son adecuados policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o del ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado particularmente adecuados copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, con respecto a ácidos libres, en general asciende a de 2000 a 100000 g/mol.

30 Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también ácidos alilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico como monómero.

35 En particular se prefieren también polímeros que se pueden degradar biológicamente de más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo aquellos que contienen como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico o que contienen como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar.

40 Otros copolímeros preferentes presentan como monómeros preferentemente acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

45 Otras sustancias adyuvantes adecuadas son ácidos aminocarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras, en particular poli(ácidos aspárticos) o sus sales y derivados, aparte poliacetales que se pueden obtener mediante reacción de dialdehídos con ácidos poliolcarboxílicos que presentan de 5 a 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo, así como dextrinas, por ejemplo oligómeros o polímeros de hidratos de carbono que se pueden obtener mediante la hidrólisis parcial de almidones. En este caso se trata preferentemente de productos de hidrólisis con masas moleculares medias en el intervalo de 400 a 500000 g/mol.

50 También los oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente etilendiamina-N,N'-disuccinato (EDDS) son otros coadyuvantes adecuados, preferentemente en forma de sus sales de sodio o magnesio, además iminodisuccinatos (IDS) y sus derivados, por ejemplo hidroximinodisuccinatos (HDIS), así como ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que pueden estar presentes dado el caso también en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo y como máximo dos grupos ácido.

55 Otra clase de sustancias con propiedades de coadyuvante lo representan los fosfonatos. A este respecto se trata en particular de hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia como coadyuvante. Se emplea preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal disódica de forma neutra y la sal tetrasódica de forma alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se consideran preferentemente etilendiaminatetrametilfosfonato (EDTMP), dietilentriaminapentametilfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se emplean preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de forma neutra, por ejemplo como sal hexasódica del EDTMP o como sal hepta- y octasódica del DTPMP. A este respecto se usan como adyuvantes de la clase de los fosfonatos preferentemente HEDP. Los aminoalcanofosfonatos poseen además una capacidad marcada de unión a metales pesados. Por consiguiente, puede ser preferente, en particular cuando los agentes contienen también agente de blanqueo, emplear aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o usar mezclas de los fosfonatos mencionados.



Además pueden estar contenidos todos los compuestos que están en disposición de configurar complejos con iones de metal alcalinotérreo como coadyuvantes en los agentes en forma de partículas.

#### Ácidos

5 Para la intensificación del rendimiento de limpieza con respecto a cal pueden estar contenidos uno o varios ácidos o sus sales. Preferentemente, los ácidos se preparan a partir de materias primas renovables. Como ácidos son adecuados por tanto en particular ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico, ácido adípico, ácido málico, ácido tartárico y ácido glucónico así como  
10 mezclas de los mismos. Además pueden emplearse no obstante también los ácidos inorgánicos ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico o incluso ácido amidosulfónico o sus mezclas. De forma particularmente preferente, los ácidos y/o sus sales están seleccionados del grupo que comprende ácido cítrico, ácido láctico, ácido fórmico, sus sales así como mezclas de los mismos. Se emplean preferentemente en cantidades del 0,01 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,2 al 5 % en peso.

#### Bases

En los bloques de agente de limpieza de acuerdo con la invención pueden estar contenidos además álcalis. Como bases se emplean en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente aquellos del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, en particular carbonato de sodio o hidróxido de sodio. Pero aparte pueden usarse también amoniaco y/o alcanolaminas con hasta 9 átomos de C en la molécula, preferentemente las etanolaminas, en particular monoetanolamina.

#### Complejantes

25 Los complejantes (*INCI* agentes quelantes), también denominados secuestrantes, son ingredientes capaces de complejar e inactivar iones metálicos para evitar sus efectos desventajosos sobre la estabilidad o la apariencia de los agentes de acuerdo con la invención, 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  
30 otra parte, la complejación de los iones de metales pesados como hierro o cobre retrasa la descomposición oxidativa de los agentes acabados. Además, los complejantes favorecen el efecto de limpieza. Resultan adecuados, por ejemplo, los siguientes complejantes, denominados de acuerdo con *INCI*: ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido beta-alanina diacético, EDTA disódico cálcico, ácido cítrico, ciclodextrina, ácido ciclohexanodiamintetraacético, citrato de diamonio, EDTA de diamonio, ácido dietilentriamina-pentametileno fosfónico, EDTA dipotásico, azacicloheptano-  
35 difosfonato de disodio, EDTA disódico, pirofosfato de disodio, EDTA, ácido etidrónico, ácido galactárico, ácido glucónico, ácido glucurónico, HEDTA, hidroxipropil-ciclodextrina, metilciclodextrina, trifosfato de pentapotasio, 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, trisfosfometilaminóxido de potasio, ácido ribónico, quitosan-metilen-fosfonato de sodio,  
40 citrato de sodio, dietilentriamin-pentametileno fosfonato de sodio, dihidroxietilglicinato de sodio, EDTMP de sodio, gluceptato de sodio, gluconato de sodio, glicereth-1-polifosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, metafosfato de sodio, metasilicato de sodio, fitato de sodio, polidimetilglicinofenolsulfonato de sodio, trimetafosfato de sodio, TEA-EDTA, polifosfato de TEA, tetrahidroxietil-etilendiamina, tetrahidroxipropil-etilendiamina, etidronato de tetrapotasio, pirofosfato de tetrapotasio, EDTA de tetrasodio, etidronato de tetrasodio, pirofosfato de tetrasodio, EDTA tripotásico,  
45 dicarboximetil-alaninato de trisodio, EDTA trisódico, HEDTA trisódico, NTA trisódico y fosfato de trisodio.

#### Agentes de blanqueo

De acuerdo con la invención se pueden añadir agentes de blanqueo al producto de limpieza. Los agentes de  
50 blanqueo adecuados comprenden peróxidos, perácidos y/o perboratos, se prefiere en particular percarbonato de sodio o ácido ftaloimidoperoxihexanoico. Por el contrario, los agentes de blanqueo que contienen cloro tales como ácido tricloroisocianúrico o dicloroisocianurato de sodio en los agentes de limpieza formulados de forma ácida a causa de la liberación de vapores venenosos de gas de cloro son menos adecuados, sin embargo se pueden emplear en agentes de limpieza con ajuste alcalino. En ciertas circunstancias, aparte del agente de blanqueo puede  
55 ser necesario también un activador de blanqueo.

Como activadores de blanqueo se pueden emplear compuestos que proporcionan en condiciones de perhidrólisis ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C y/o ácido perbenzoico dado el caso sustituido. De todos los activadores de blanqueo conocidos por el experto en la  
60 materia por el estado de la técnica se emplean alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetracetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidaz, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), sulfonatos de fenol acilados, en particular sulfonato de n-nonanoil- o isononanoiloxibenceno (n- o iso-NOBS) de forma particularmente preferente. También se pueden emplear combinaciones de activadores de blanqueo  
65 convencionales. Estos activadores de blanqueo se emplean preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 8 % en peso, en particular del 2 al 8 % en peso y de forma particularmente

preferente del 2 al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes que contienen activador de blanqueo.

#### Coadyuvantes y aditivos

Aparte de los componentes que se han mencionado hasta ahora, el agente de acuerdo con la invención puede contener uno o varios coadyuvantes y aditivos habituales, en particular en agentes de limpieza para superficies duras, adicionales. A esto pertenecen por ejemplo agentes de ajuste orgánicos (en particular azúcares, alcoholes de azúcar, glicerina, glicoles así como polímeros de los mismos), promotores de la hidrofobicidad (tales como por ejemplo parafina), estabilizantes UV, aceites de perfume, principios activos antimicrobianos, agentes de brillo perla (INCI Opacifying Agents; por ejemplo glicoldistearato, por ejemplo Cutina® AGS de la empresa BASF, o mezclas que contienen el mismo, por ejemplo Euperlane® de la empresa BASF), otros opacificantes, colorantes, inhibidores de la corrosión, agentes amargos, conservantes (por ejemplo el 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol denominado también bronopol (CAS 52-51-7), que está disponible en el mercado por ejemplo como Myacide® BT o como Boots Bronopol BT de la empresa Boots o incluso mezclas que contienen bronopol tales como Preventol® (de Lanxess) o Parmetol® (de Schülke & Mayr)), desinfectantes, enzimas, agentes de ajuste de pH, fragancias así como aditivos que mejoran la sensación en la piel o para el cuidado de la piel (por ejemplo sustancias con acción dermatológica tales como vitamina A, vitamina B2, vitamina B12, vitamina C, vitamina E, D-pantenol, sericerina, hidrolizado parcial de colágeno, distintos hidrolizados parciales de proteína vegetal, condensados de hidrolizado proteico-ácido graso, liposomas, colesterol, aceites vegetales y animales tales como por ejemplo lecitina, aceite de soja, etc., extractos vegetales tales como por ejemplo *Aloe vera*, azuleno, extractos de *Hamamelis*, extractos de algas etc., alantoína, complejos de A.H.A., glicerina, urea, hidroxietilcelulosa cuaternizada), aditivos para mejorar el comportamiento de escurrido y secado o para la estabilización. Estos coadyuvantes y aditivos están contenidos en particular en cantidades de habitualmente no más del 5 % en peso.

#### Fragancias

El producto de acuerdo con la invención puede contener una o varias fragancias, preferentemente en una cantidad de 0,01 al 10 % en peso, en particular del 0,05 al 8 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,1 al 5 % en peso. Como un componente de perfume puede estar contenido a este respecto d-limoneno. En otra forma de realización, el bloque de agente de limpieza de acuerdo con la invención contiene a este respecto un perfume de aceites etéreos (denominados también aceites esenciales). Como tales se pueden emplear en el sentido de la presente invención por ejemplo aceite de pino, cítrico, jazmín, pachuli, rosas o ylang-ylang. También son adecuados aceite de amaro, aceite de manzanilla, aceite de lavanda, aceite de clavel, aceite de toronjil, aceite de menta, aceite de hojas de canela, aceite de tila, aceite de enebro, aceite de vetiver, aceite de olíbano, aceite de gálgano y aceite de lábdano, así como aceite de flor de naranjo, neroliol, aceite de cáscara de naranja y aceite de sándalo. Otras sustancias olorosas empleadas habitualmente en agentes de lavado y de limpieza son adecuadas igualmente para el empleo en el bloque de agente de limpieza de acuerdo con la invención, por ejemplo otros agentes esenciales, ésteres, alcoholes, aldehídos o terpenos.

#### Principios activos antimicrobianos

La desinfección y la higienización representan una forma particular de la limpieza. En una forma de realización particular correspondiente de la invención, por tanto, el agente de limpieza contiene uno o varios principios activos antimicrobianos, preferentemente en una cantidad del 0,01 al 1 % en peso, preferentemente del 0,02 al 0,8 % en peso, en particular del 0,05 al 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,1 al 0,3 % en peso, de forma extremadamente preferente del 0,2 % en peso.

Las expresiones desinfección, higienización, efecto antimicrobiano y principio activo antimicrobiano tienen el significado habitual en la técnica en el marco de la enseñanza de acuerdo con la invención. Mientras que desinfección en el sentido más riguroso de la práctica médica significa la destrucción de, en teoría, todos los gérmenes de infección, por higienización se ha de entender la eliminación en la medida de lo posible esencial de todos los gérmenes, también de los saprofitos normalmente inoocuos para el ser humano. En este caso, el grado de la desinfección o higienización depende del efecto antimicrobiano del agente aplicado, que disminuye con contenido decreciente en principio activo antimicrobiano o dilución creciente del agente para la aplicación.

Son adecuados de acuerdo con la invención, por ejemplo, principios activos antimicrobianos 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, nitrógeno, benzamidinas, isotiazoles y sus derivados tales como isotiazolina e isotiazolinona, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos antimicrobianos con actividad superficial, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, carbamato de yodo-2-propinil-butilo, yodo, yodóforos, compuestos que escinden cloro activo y peróxidos. Los principios activos antimicrobianos preferentes se seleccionan, preferentemente, del grupo que comprende etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, *N*-(4-clorofenil)-*N*-(3,4-

diclorofenil)-urea, diclorhidrato de *N,N'*-(1,10-decanidil-di-1-piridinil-4-iliden)-bis-(1-octanamina), *N,N'*-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamida, compuestos con actividad superficial cuaternarios antimicrobianos, guanidinas y dicloroisocianurato de sodio (DCI, 1,3-dicloro-5H-1,3,5-triazin-2,4,6-triona sal sódica).

- 5 Los compuestos cuaternarios con actividad superficial de efecto antimicrobiano preferentes contienen un grupo amonio, sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio. Además se pueden emplear también aceites esenciales de efecto antimicrobiano que, al mismo tiempo, sirven para perfumar el producto de limpieza. Sin embargo, los principios activos antimicrobianos particularmente preferentes están seleccionados del grupo que comprende ácido salicílico, tensioactivos cuaternarios, en particular cloruro de benzalconio, compuestos peroxídicos, en particular peróxido de hidrógeno, hipoclorito de metal alcalino, dicloroisocianurato de sodio así como mezclas de los mismos.

#### Conservantes

- 15 Los conservantes pueden estar contenidos asimismo en productos de agente de limpieza de acuerdo con la invención. Como tales se pueden emplear en esencia las sustancias mencionadas en los principios activos antimicrobianos.

#### Colorantes

- 20 Como otros ingredientes, el producto de agente de limpieza de acuerdo con la invención puede contener uno o varios colorantes (*INCI* Colorants). Como colorantes se pueden usar a este respecto colorantes tanto solubles en agua como solubles en aceite, habiéndose de tener en cuenta por un lado la compatibilidad con otros ingredientes, por ejemplo agentes de blanqueo, y no debiendo actuar con afinidad por otro lado el colorante empleado con respecto al metal y la cerámica incluso con una acción prolongada. Los colorantes están contenidos preferentemente en una cantidad del 0,0001 al 0,1 % en peso, en particular del 0,0005 al 0,05 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,001 al 0,01 % en peso.

#### Inhibidores de la corrosión

- 30 Son inhibidores de la corrosión adecuados (*INCI* Corrosion Inhibitors), por ejemplo, las siguientes sustancias denominadas de acuerdo con *INCI*: ciclohexilamina, fosfato diamónico, oxalato de dilitio, dimetilamino metilpropanol, oxalato dipotásico, fosfato dipotásico, fosfato disódico, pirofosfato disódico, tetrapropenil succinato disódico, hexoxietil dietilamonio, fosfato, nitrometano, silicato de potasio, aluminato de sodio, hexametafosfato de sodio, metasilicato de sodio, molibdato de sodio, nitrito de sodio, oxalato de sodio, silicato de sodio, estearamidopropil dimeticona, pirofosfato tetrapotásico, pirofosfato tetrasódico, triisopropanolamina.

#### Reguladores de enjuagado

- 40 Las sustancias denominadas reguladores de enjuagado sirven en primer lugar para controlar el consumo de los agentes durante el empleo, de tal manera que se observe el periodo de uso previsto. Como reguladores son adecuados preferentemente ácidos grasos de cadena larga sólidos, tales como ácido esteárico, pero también sales de tales ácidos grasos, etanolaminas de ácido graso, tales como monoetanolamida de ácido graso de coco, o polietilenglicoles sólidos, tales como aquellos con pesos moleculares entre 10000 y 50000.

#### Enzimas

- 50 El producto de limpieza puede contener también enzimas, preferentemente proteasas, lipasas, amilasas, hidrolasas y/o celulasas. Se pueden añadir al agente de acuerdo con la invención en cualquier forma establecida en el estado de la técnica. A esto pertenecen soluciones de las enzimas, ventajosamente en la medida de lo posible concentradas, pobres en agua y/o mezcladas con estabilizantes. Como alternativa, las enzimas se pueden encapsular, por ejemplo, mediante secado por pulverización o extrusión de la solución de enzimas junto con un polímero, preferentemente natural, o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que las enzimas están encerradas como en un gel solidificado o en aquellas del tipo núcleo-envuelta, en el que un núcleo que contiene enzima está recubierto con una capa de protección impermeable a agua, aire y/o agentes químicos. En las capas aplicadas por encima se pueden aplicar adicionalmente otros principios activos, por ejemplo, estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, agentes de blanqueo o colorantes. Tales cápsulas se aplican según métodos en sí conocidos, por ejemplo, mediante granulación por agitación o rodillos o en procesos de lecho fluidizado. Ventajosamente, tales granulados, por ejemplo, mediante aplicación de formadores de película poliméricos, son de poca formación de polvo y estables en almacenamiento a causa del revestimiento.

- 60 Además, en productos de limpieza que contienen enzimas pueden estar presentes estabilizadores de enzimas para proteger una enzima contenida frente a daños tales como, por ejemplo, inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo, por influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. Como estabilizadores de enzimas son en particular adecuados, respectivamente dependiendo de la enzima usada: clorhidrato 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 de péptido (oligopéptidos)

con extremo C reducido), aminoalcoholes tales como mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos alifáticos hasta C<sub>12</sub> tales como ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados; alcoxilatos de amida de ácido graso cerrados con grupo terminal; alcoholes alifáticos inferiores y, sobre todo, polioles, por ejemplo glicerina, etilenglicol, propilenglicol o sorbitol; así como reductores y antioxidantes tales como sulfito de sodio y azúcares reductores. Otros estabilizantes adecuados son conocidos por el estado de la técnica. Preferentemente se usan combinaciones de estabilizantes, 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 poliamínicos y con sales reductoras.

Valor de pH

El valor de pH de los agentes de acuerdo con la invención se puede ajustar mediante reguladores de pH habituales, por ejemplo ácido cítrico o NaOH. En este caso se prefiere que el agente presente un valor de pH en un intervalo de 5 a 11,5, preferentemente de 7 a 11,3.

Para el ajuste y/o la estabilización del valor del pH, el agente de acuerdo con la invención puede contener además una o varias sustancias de tampón (INCI Buffering Agents), habitualmente en cantidades del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,005 al 3 % en peso, en particular del 0,01 al 2 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,05 al 1 % en peso, de forma extremadamente preferente del 0,1 al 0,5 % en peso, por ejemplo el 0,2 % en peso. Se prefieren sustancias de tampón que son al mismo tiempo complejantes o incluso formadores de quelatos (quelantes, INCI Chelating Agents). Las sustancias de tampón particularmente preferentes son el ácido cítrico o los citratos, en particular los citratos de sodio y potasio, por ejemplo citrato trisódico·2 H<sub>2</sub>O y citrato tripotásico·H<sub>2</sub>O.

Otro objeto de la presente invención es el uso de los agentes de limpieza de acuerdo con la invención para la generación de brillo sobre una superficie, preferentemente sobre una superficie dura, que de forma particularmente preferente no es absorbente. En el uso de acuerdo con la invención queda excluido preferentemente el papel.

El uso de acuerdo con la invención sobre superficies es adecuado en particular para superficies duras, tales como suelos, incluyendo baldosas, laminados, parqué, suelos de corcho, suelos de mármol, gres y gres fino y cerámicas domésticas tales como WC, lavabos, bidés, platos de ducha y bañeras, pero también para picaportes, griferías, fregaderos de cerámica o acero inoxidable, muebles tales como mesas, sillas, estanterías, superficies de apoyo, ventanas, baterías de cocina, vajilla y cubiertos.

La presente invención abarca asimismo un procedimiento para la generación de brillo sobre una superficie, preferentemente sobre una superficie dura, que de forma particularmente preferente no es absorbente. El procedimiento incluye la aplicación del agente de limpieza de la invención sobre la superficie.

En el marco del uso de acuerdo con la invención o del procedimiento de acuerdo con la invención, la aplicación del agente de limpieza se puede realizar mediante vertido/agitación, pulverización o humectación de otro tipo de la superficie con el agente de limpieza líquido o una solución del agente de limpieza, preferentemente en agua cuando se trata de un agente de limpieza sólido. El agente de limpieza se puede aplicar por ejemplo con un cepillo, una esponja o un paño y a continuación extenderse mediante frotado. Después de la aplicación se pueden recoger las cantidades en exceso con una esponja o un paño y a continuación se puede secar la superficie al aire.

## Ejemplos

Ejemplos 1: efecto de brillo y reparación sobre distintas superficies

El efecto de brillo y reparación del 0,6 % en peso de un polímero de acuerdo con la fórmula I con a =3,3, b=10, c=d=0 y R = C12-C14 (polímero A) en una formulación de base no iónica y una aniónica de acuerdo con la Tabla 1 se ensayó en tres sustratos distintos, baldosas blancas, baldosas negras y laminado. Las baldosas se habían dañado por la aplicación retirada de detergentes alcalinos o productos para fregar (microrayados).

Tabla 1: formulaciones de base, las cantidades de todos los constituyentes están indicadas en % en peso de sustancia activa

Constituyente	Formulación de base no iónica	Formulación de base aniónica
Etoxilato de alcohol graso C12-C18 (7 EO)	4,0	1,0
Ácido cítrico monohidrato	0,4	0,6
Soda	0,2	0,2
Etanol	2,0	2,0

Constituyente	Formulación de base no iónica	Formulación de base aniónica
Sulfonato de alquilbenceno	-	2,85
Etoxilato de alcohol graso (5 EO)	-	1,0
Ácidos grasos de aceite de palmiste	-	0,4
NaOH	-	0,73
Coadyuvantes y aditivos	0,08	0,78
Agua	hasta 100	hasta 100
Valor de pH	7	10

El desarrollo del ensayo fue el siguiente:

1. Se aplicaron 5 ml de la formulación diluida (12 g/l, agua de grifo) sobre un paño que estaba fijado en un marco
2. El paño se presionó entonces con una "fuerza normalizada" sobre el sustrato y se pasó con una fuerza constante sobre el sustrato
3. El sustrato se secó durante 1 h
4. Las etapas 1.-3. se repitieron cinco veces y a continuación se midió el brillo del sustrato mediante el uso de un reflectómetro de Dr. Lang, REFO60®.

Sobre todos los sustratos se observó, tal como se desprende de la Tabla 2, un aumento del brillo por adición del polímero. El cambio del brillo está indicado como valor absoluto. Con el ojo humano se puede reconocer una diferencia de  $\Delta 2$ .

Tabla 2: efecto de brillo ( $\Delta$ )

	Base no iónica		Base aniónica	
	Sin polímero A	Con polímero A	Sin polímero A	Con polímero A
Baldosas blancas (dañadas)	3,3	7,9	7,4	18,4
Baldosas negras (dañadas)	2,9	4,4	4,8	14,5
Laminado	0,3	2,0	0,5	3,0

Ejemplo 2: adsorción del polímero y su dependencia de la concentración

a) reflectómetro láser

A continuación se examinó la adsorción química del polímero A a un sustrato de ensayo. Como sustrato se usó en este caso una oblea de silicio oxidado sobre la que se aplicó la formulación aniónica. La adsorción se midió mediante un reflectómetro láser in situ (Universidad de Wageningen).

Tabla 3: dependencia de la concentración de la adsorción

	Base aniónica	+0,3 % en peso de Polímero A	+0,6 % en peso de Polímero A	+0,9 % en peso de Polímero A
Materia adsorbida (%)	1,87	6,80	9,57	8,32

Mediante 3 ciclos de lavado se pudo confirmar que el polímero A no se sigue acumulando en la superficie.

b) Ensayo de inmersión

Una baldosa negra dañada se sumergió cinco veces en una formulación diluida (12 g/l, agua de grifo) y a continuación se midieron los valores de brillo mediante un reflectómetro de Dr. Lang, REFO60®, tanto inmediatamente como después del enjuagado.

Tabla 4: adsorción y brillo

	Base aniónica con enjugado	Base aniónica sin enjugado	Base aniónica + 0,6 % en peso de polímero A con enjugado	Base aniónica + 0,6 % en peso de polímero A sin enjugado
Materia adsorbida (%)	1,87	4,0	9,57	15,0
Cambio de brillo	1,2	2,8	3,4	5,9

Ejemplo 3: efecto de brillo y reparación

5 a) Efecto de reparación

De la superficie de una baldosa negra dañada antes y después de aplicar cinco veces el producto diluido (12 g/l) (base aniónica + 0,6 % en peso de polímero A) se hicieron tomas con microscopio de fuerza atómica. Las imágenes muestran claramente el efecto de reparación de la composición de acuerdo con la invención.

10

b) Minimización de la adhesión por efecto de reparación

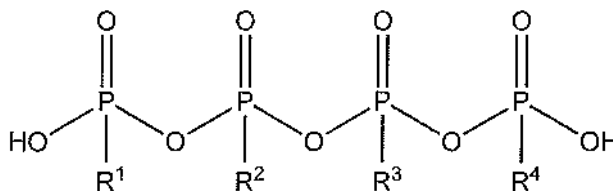
Además se midió la adhesión sobre una baldosa (dañada o no dañada) antes y después de la aplicación de la composición de acuerdo con la invención en una disposición de medición vertical y una horizontal.

15

Los resultados muestran que después del tratamiento con el agente de acuerdo con la invención, la fuerza de fricción sobre la baldosa dañada es hasta el 50 % menor, lo que es un indicio del efecto de reparación de la composición.

## REIVINDICACIONES

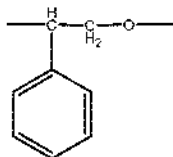
1. Agente de limpieza para superficies duras que contiene al menos un tensioactivo así como del 0,1 al 3 % en peso de al menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol alquílico modificado con poliéter o su sal, caracterizado por que el éster de ácido fosfórico de un alcohol alquílico modificado con poliéter posee la fórmula general 1:



Fórmula 1

en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser iguales o distintos y se seleccionan de  $R-O-(SO)_a-(EO)_b-(PO)_c-(BO)_d-$  y  $-OH$ ,

en la que  
SO =



EO =  $-CH_2-CH_2-O-$ ,

PO =  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$  y

BO =  $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-O-$  y

a condición de que al menos uno, preferentemente al menos 2, en particular 3, de forma particularmente preferente 4 de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  no sean OH,

en la que

a = de 1 a 20, preferentemente de 2,2 a 10, más preferentemente de 2,5 a 7, de forma particularmente preferente de 3 a 5,

b = de 1 a 100, preferentemente de 3 a 40, más preferentemente de 4 a 15, de forma particularmente preferente de 8 a 12,

c = de 0 a 10, en particular 0,

d = de 0 a 10, en particular 0 y

R se selecciona de restos alquilo ramificados o lineales, saturados o insaturados con 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente lineales, saturados con 8 a 16, en particular 10 a 14 átomos de carbono.

2. Agente de limpieza de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el agente contiene el al menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol alquílico modificado con poliéter en una cantidad del 0,3 al 0,9 % en peso y de forma particularmente preferente de aproximadamente el 0,6 % en peso.

3. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que

(1) el agente está presente en forma sólida; o

(2) el agente está presente en forma líquida.

4. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el al menos un tensioactivo se selecciona del grupo compuesto por tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos catiónicos así como mezclas de los mismos, preferentemente tensioactivos no iónicos y/o aniónicos.

5. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que contiene al menos otro constituyente seleccionado del grupo compuesto por ácidos, bases, disolventes orgánicos, sales, complejantes, cargas, adyuvantes, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, coadyuvantes y aditivos así como mezclas de los mismos.

6. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agente de limpieza es un agente de limpieza acuoso líquido.

## ES 2 681 981 T3

7. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agente de limpieza es un agente de limpieza en forma de polvo.
- 5 8. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el valor de pH del agente de limpieza se encuentra en el intervalo de 5 a 11,5, preferentemente de 7 a 11,3.
9. Uso de un agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para la generación de brillo sobre una superficie dura, preferentemente no absorbente, limpiada con el mismo.
- 10 10. Uso para la generación de brillo sobre una superficie dura preferentemente no absorbente, caracterizado por que el agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 se aplica sobre la superficie y opcionalmente se frota sobre la misma.