

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 543**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 31/16</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/24</b>	(2006.01)
<b>A01N 41/04</b>	(2006.01)
<b>A01N 37/02</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/48</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/34</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2014 PCT/EP2014/058657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14177530**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2014 E 14723380 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 2991484**

54 Título: **Formulación antimicrobiana sinérgica**

30 Prioridad:

**03.05.2013 EP 13166413**  
**01.10.2013 EP 13186800**  
**09.10.2013 EP 13187830**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.05.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HAZENKAMP, MENNO y**  
**BÖNEMANN, GABRIELE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 762 543 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

Formulación antimicrobiana sinérgica

5 La presente invención se refiere a una nueva formulación con actividad antimicrobiana, su uso como un agente de limpieza o agente de desinfección o agente descalcificador así como a un agente de limpieza o agente de desinfección o agente descalcificador que comprende dicha formulación.

10 Las formulaciones antimicrobianas se aplican en diversas áreas tales como formulaciones para cuidado del hogar, limpiadores multiuso, limpiadores de baños, limpiadores de inodoro, desinfectantes, limpiadores sanitarios y aplicaciones de limpieza en su lugar (CIP). Se usan las aplicaciones CIP en la práctica en la industria de alimentos y bebidas, como en cervecerías, en la industria láctea, en la industria de fabricación de refrescos y zumos, pero también en la industria cosmética y farmacéutica.

Se conoce una gran cantidad biocidas que tienen actividad antimicrobiana, entre ellos los ácidos carboxílicos alifáticos necesitan ser mencionados. Desafortunadamente los elementos importantes de la clase de ácidos carboxílicos alifáticos con actividad antimicrobiana experimentan un fuerte olor al menos a concentraciones eficaces. Además a pesar de que tales ácidos carboxílicos alifáticos muestran alguna efectividad biocida aún podría potenciarse su actividad.

15 El documento DE 3229097 da a conocer una composición bactericida y fungicida sin olor acre que comprende un ácido orgánico y un sulfonato de alquilo que tiene de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo.

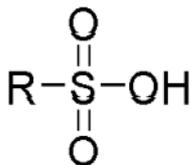
Además de la actividad antimicrobiana la eficacia de la descalcificación en la mayoría de las aplicaciones es de importancia.

20 Por tanto el objeto de la presente invención es proporcionar una formulación con buena actividad antimicrobiana y eficacia de la descalcificación sin olor acre.

25 Ahora se ha encontrado que la combinación de un ácido carboxílico de cadena corta, es decir ácido fórmico, ácido acético y ácido propanoico, y un ácido sulfónico no aromático (tal como normalmente ácido metanosulfónico) muestra tanto buenas propiedades antimicrobianas como buenas propiedades en aplicaciones de limpieza típicas. Por tanto, la combinación puede usarse con ventaja como un agente antimicrobiano, por ejemplo en formulaciones de limpieza típicas que contienen ingredientes tales como tensioactivos o además agentes antimicrobianos como derivados de clorobenceno. Por tanto la presente invención proporciona una formulación que comprende un ácido carboxílico de cadena corta, es decir ácido fórmico, ácido acético y ácido propanoico, y un compuesto de ácido metano o etanosulfónico.

Por consiguiente, una realización de la presente invención se refiere a una formulación que comprende

30 (a) un ácido sulfónico (SA) de fórmula (I)



en la que R se selecciona del grupo que consiste en metilo y etilo; y

(b) al menos un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético y ácido propanoico.

35 La formulación de la presente invención tiene buena actividad antimicrobiana y eficacia de la descalcificación sin olor acre.

Por consiguiente en un aspecto adicional de la invención la formulación tal como se define en el presente documento se usa como un agente antimicrobiano, especialmente como un bactericida y/o un fungicida.

40 En una realización la formulación de la presente invención se usa para el tratamiento antimicrobiano, equipo antimicrobiano, desodoración, sanitización y/o desinfección de superficies inanimadas y materiales.

En un aspecto adicional la presente invención se refiere a un producto que comprende la formulación según esta invención, en el que dicho producto se selecciona del grupo que consiste en formulación para cuidado del hogar, desinfectante de superficies blandas y/o duras, detergente sanitario de superficies blandas y/o duras, y aplicación de producto para limpiar en su lugar.

45 La formulación según esta invención provoca la ventaja adicional de baja corrosividad para superficies sensibles tales como superficies plásticas (como, por ejemplo, usadas comúnmente en instalaciones y muebles de cocina y baño,

muebles de jardín, etc.). Por tanto la formulación según esta invención puede usarse con ventaja especial en limpiadores y preparaciones antimicrobianas aplicadas comúnmente en estos campos, tales como limpiadores multiuso, líquidos para lavavajillas, limpiadores de baños, limpiadores de cocina, limpiadores sanitarios, limpiadores de muebles.

En lo siguiente la invención se describe en más detalle.

- 5 La formulación de esta invención debe comprender el ácido sulfónico (SA) y el ácido carboxílico (CA) tal como se define en más detalle a continuación.

10 El término "formulación" se entiende como se conoce en este campo técnico, es decir preferiblemente como una preparación de compuestos que contienen opcionalmente adyuvantes, en la que dicha formulación apunta para una actividad medible de propósito deseado. En el presente caso la formulación muestra en particular actividad antimicrobiana. Los expertos conocen adyuvantes y se seleccionan dependiendo del uso específico de la formulación. La selección de adyuvantes está en el conocimiento del experto y no es objeto de esta invención.

15 En un aspecto de la invención la formulación es una formulación seca, por ejemplo un polvo o una formulación presionada. En otro aspecto la formulación de esta invención está en forma líquida. En un aspecto específico la formulación según esta invención es una formulación acuosa. Preferiblemente la formulación acuosa contiene al menos el 20% en peso, más preferiblemente al menos el 30% en peso, aún más preferiblemente al menos el 40% en peso, de H<sub>2</sub>O.

Preferiblemente la formulación, por ejemplo la formulación acuosa, tiene un pH en el intervalo de 0 a 4,0, más preferiblemente en el intervalo de 0 a 3,0.

20 En una realización preferida la razón en peso entre el ácido sulfónico (SA) y el ácido carboxílico (CA) [SA/CA] está en el intervalo de 0,001 a 20,0, más preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 20,0, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 15,0, como en el intervalo de 0,1 a 8,0.

25 En una realización preferida, la formulación según la invención puede ser un concentrado que tiene que diluirse con agua antes de su uso. En otra realización preferida la formulación puede ser una formulación lista para su uso que se usa sin diluir. Asimismo los productos que comprenden la formulación pueden ser concentrados o productos listos para su uso.

Si la formulación según la invención se usa sin diluir ("lista para su uso"), la formulación preferiblemente comprende

(a) del 0,01 al 5,0% en peso, preferiblemente del 0,1 al 5,0% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 3,5% en peso, del ácido sulfónico (SA) y

30 (b) del 0,01 al 20% en peso, preferiblemente del 0,05 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 5,0% en peso, del/de los ácido(s) carboxílico(s) (CA)

basándose en la formulación total.

Si la formulación según la invención es un concentrado (debe diluirse antes de su uso), la formulación preferiblemente comprende

35 (a) del 0,1 al 80% en peso, preferiblemente del 0,5 al 50% en peso, más preferiblemente del 1,0 al 35% en peso, del ácido sulfónico (SA) y

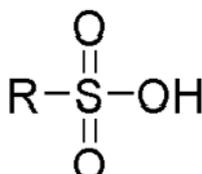
(b) del 0,1 al 80% en peso, preferiblemente del 1,0 al 60% en peso, más preferiblemente del 1,0 al 50% en peso, del/de los ácido(s) carboxílico(s) (CA)

basándose en la formulación total.

40 El ácido carboxílico (CA) es un ácido alquilmonocarboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, y ácido propanoico.

En una realización preferida el ácido carboxílico (CA) es ácido fórmico.

El otro componente esencial de la presente invención es el ácido sulfónico (SA) de fórmula (I)



en la que

R se selecciona del grupo que consiste en metilo y etilo. En una realización preferida el residuo R es metilo.

Por tanto, en una realización específica la formulación de la presente invención comprende ácido metanosulfónico (H<sub>3</sub>C-SO<sub>3</sub>H) y/o ácido fórmico (HCO<sub>2</sub>H).

5 Por tanto en una realización específica, si la formulación según la invención se usa sin diluir ("lista para su uso"), la formulación comprende

(a) del 0,01 al 5,0% en peso, preferiblemente del 0,1 al 5,0% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 3,5% en peso, de ácido metanosulfónico (H<sub>3</sub>C-SO<sub>3</sub>H) y

(b) del 0,01 al 20% en peso, preferiblemente del 0,05 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 5,0% en peso, de ácido fórmico (HCO<sub>2</sub>H)

10 basándose en la formulación total.

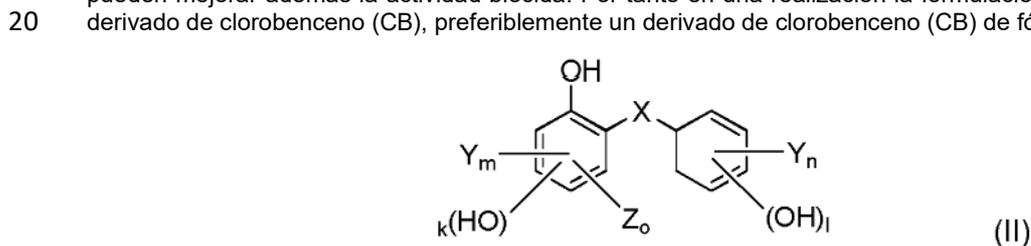
En otra realización específica, si la formulación según la invención es un concentrado (debe diluirse antes de su uso), la formulación comprende

(a) del 0,1 al 80% en peso, preferiblemente del 0,5 al 50% en peso, más preferiblemente del 1,0 al 35% en peso, de ácido metanosulfónico (H<sub>3</sub>C-SO<sub>3</sub>H) y

15 (b) del 0,1 al 80% en peso, preferiblemente del 1,0 al 60% en peso, más preferiblemente del 1,0 al 50% en peso, de ácido fórmico (HCO<sub>2</sub>H)

basándose en la formulación total.

La formulación de la presente invención puede comprender compuestos adicionales, especialmente aquellos que pueden mejorar además la actividad biocida. Por tanto en una realización la formulación comprende adicionalmente un derivado de clorobenceno (CB), preferiblemente un derivado de clorobenceno (CB) de fórmula (II)



en la que

X es O, S o -CH<sub>2</sub>-, preferiblemente O o -CH<sub>2</sub>-, más preferiblemente O,

Y es Cl o Br, preferiblemente Cl,

25 Z es SO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub> o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, preferiblemente SO<sub>2</sub>H,

k es 0 o 1, preferiblemente 0,

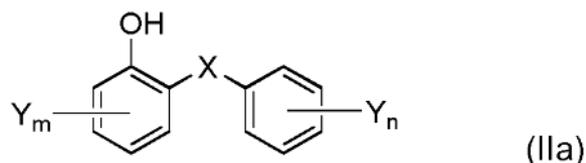
l es 0 o 1, preferiblemente 0,

m es 0, 1, 2 o 3, preferiblemente 1,

n es 0, 1, 2 o 3, preferiblemente 1 o 2,

30 o es 0 o 1, preferiblemente 0.

Por consiguiente el derivado de clorobenceno (CB) es preferiblemente de fórmula (IIa)



en la que

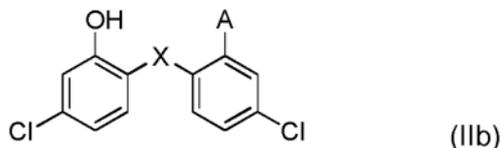
X es O o -CH<sub>2</sub>-, preferiblemente O,

35 Y es Cl o Br, preferiblemente Cl,

m es 0, 1, 2 o 3, preferiblemente 1,

n es 0, 1, 2 o 3, preferiblemente 1 o 2.

Aún más preferiblemente el derivado de clorobenceno (CB) es de fórmula (IIb)



5 en la que

X es O o -CH<sub>2</sub>-, preferiblemente O,

A es H o Cl, preferiblemente H.

10 En el caso la formulación de la presente invención comprende además del ácido sulfónico (SA) y el ácido carboxílico (CA) un derivado de clorobenceno, y además dicha formulación se usa sin diluir ("lista para su uso"), dicha formulación preferiblemente comprende (a) del 0,01 al 5,0% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 5,0% en peso, aún más preferiblemente del 0,1 al 3,5% en peso, del ácido sulfónico (SA), como el ácido metanosulfónico (H<sub>3</sub>C-SO<sub>3</sub>H), (b) del 0,01 al 20,0% en peso, preferiblemente del 0,05 al 10,0% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 5,0% en peso, del ácido carboxílico (CA), como el ácido fórmico (HCO<sub>2</sub>H), y (c) del 0,01 al 2,0% en peso, preferiblemente del 0,01 al 1,0% en peso, del derivado de clorobenceno (CB), como el derivado de clorobenceno (CB) de fórmula (IIb) en la que X es O y A es H, basándose en la formulación total.

15 En otra realización específica, en el caso de que la formulación de la presente invención comprende además del ácido sulfónico (SA) y el ácido carboxílico (CA) un derivado de clorobenceno, y dicha formulación se usa como un concentrado (debe diluirse antes de su uso), dicha formulación comprende

20 (a) del 0,1 al 80% en peso, preferiblemente del 0,5 al 50% en peso, más preferiblemente del 1,0 al 35% en peso, de ácido metanosulfónico (H<sub>3</sub>C-SO<sub>3</sub>H),

(b) del 0,1 al 80% en peso, preferiblemente del 1,0 al 60% en peso, más preferiblemente del 1,0 al 50% en peso, de ácido fórmico (HCO<sub>2</sub>H), y

(c) del 0,01 al 10,0% en peso, preferiblemente del 0,01 al 5,0% en peso, del derivado de clorobenceno (CB), como el derivado de clorobenceno (CB) de fórmula (IIb) en la que X es O y A es H, basándose en la formulación total.

25 Las formulaciones definidas anteriormente muestran actividad biocida muy buena, especialmente antimicrobiana. Por consiguiente la presente invención también se refiere al uso de la formulación según esta invención como un antimicrobiano, especialmente como un bactericida y/o fungicida. Los términos como biocida o antimicrobiano se entienden como usados comúnmente en este campo técnico. Por consiguiente el término "biocida" preferiblemente se usa para describir todos los agentes que destruyen la vida microbiana y por tanto abarca "agentes antimicrobianos". A su vez la clase de "antimicrobianos" cubre "antibacterianos" ("bactericida") que se usan frente a bacterias y "antifúngicos" ("fungicida") que se usan frente a hongos.

30 En una definición más explícita el término formulación bactericida se usa para tales formulaciones que cumplen los criterios según los métodos de la norma europea EN 1040 (2006) y/o EN 1276 (2009). Asimismo las formulaciones fungicidas se definirían como formulaciones que cumplen los criterios según las normas de los métodos estándares europeos EN 1275 (2006) y/o EN1650 (2008).

35 Preferiblemente la formulación según esta invención puede usarse de manera eficaz frente a bacterias seleccionadas del grupo que consiste en Escherichia coli, por ejemplo la cepa ATCC 10536, Enterococcus hirae, por ejemplo la cepa ATCC 10541, Pseudomonas aeruginosa, por ejemplo la cepa ATCC 15442, Staphylococcus aureus, por ejemplo la cepa ATCC 6538, Klebsiella pneumonia, por ejemplo la cepa ATCC 4352, Salmonella Typhimurium, por ejemplo la cepa ATCC 13311, Lactobacillus brevis, por ejemplo la cepa DSM 6235, Enterobacter cloacae, por ejemplo la cepa DSM 6234, Klebsiella pneumoniae, por ejemplo la cepa ATCC 4352, y Salmonella choleraesuis, por ejemplo la cepa ATCC 9184.

40 Preferiblemente la formulación según esta invención también puede usarse de manera eficaz frente a los hongos seleccionados del grupo que consiste en Canica albicans, por ejemplo la cepa ATCC 10231, Aspergillus Niger, por ejemplo la cepa ATCC 16404, Saccharomyces cerevisiae, por ejemplo la cepa DSM 1333, y Saccharomyces cerevisiae var. diastaticus, por ejemplo la cepa DSM 70487.

45 Las formulaciones que comprenden adicionalmente el derivado de clorobenceno (CB) también se usan para el tratamiento de superficies duras y blandas inanimadas con el fin de obtener un efecto bacteriostático de larga duración.

Por tanto, el crecimiento y la reproducción de bacterias presentes en las superficies inanimadas tratadas se inhiben mediante el tratamiento durante hasta varias semanas, como hasta tres semanas.

5 Como la presente formulación tiene actividad antimicrobiana muy buena, especialmente bactericida y/o fungicida, la formulación de la presente invención se usa especialmente para el tratamiento antimicrobiano, como tratamiento bactericida y/o fungicida, equipo antimicrobiano, como equipo bactericida y/o fungicida, desodoración, descalcificación, desinfección preferiblemente de superficies inanimadas y materiales, y/o sanitización preferiblemente de superficies inanimadas y materiales.

Por tanto en una realización específica la presente invención se refiere al uso de la formulación tal como se define en el presente documento como

10 (a) una formulación para cuidado del hogar, tal como un desinfectante, limpiador multiuso, líquido para lavavajillas, agente descalcificador, un limpiador de baño, un limpiador de inodoro,

y/o

15 (b) un desinfectante y/o detergente sanitario de superficies blandas y/o duras, tales como un limpiador de suelo, un limpiador de cristales, un limpiador de cocina, un limpiador de baño, un limpiador sanitario, un limpiador de inodoro, un limpiador de muebles,

y/o

(c) un producto para limpiar en su lugar (CIP).

20 Las aplicaciones CIP se usan preferiblemente en la industria de alimentos y bebidas, como en cervecerías, en la industria láctea, en la industria de fabricación de refrescos y zumos, pero también en la industria cosmética y farmacéutica.

La invención también se refiere al uso de la formulación para la fabricación de

(a) una formulación para cuidado del hogar, tal como un desinfectante, limpiador multiuso, líquido para lavavajillas, agente descalcificador, un limpiador de baño, un limpiador de inodoro,

y/o

25 (b) un desinfectante y/o detergente sanitario de superficies blandas y/o duras, tales como un limpiador de suelo, un limpiador de cristales, un limpiador de cocina, un limpiador de baño, un limpiador sanitario, un limpiador de inodoro, un limpiador de muebles,

y/o

(c) un producto para limpiar en su lugar (CIP).

30 Finalmente, la invención también se refiere a un producto seleccionado del grupo que consiste en formulación para cuidado del hogar, un desinfectante de superficies blandas y/o duras, detergente sanitario de superficies blandas y/o duras, y producto para limpiar en su lugar (CIP), en el que dicho artículo comprende, preferiblemente comprende al menos el 70% en peso de, aún más preferiblemente comprende al menos el 90% en peso de, todavía más preferiblemente consiste en, la formulación tal como se describe en el presente documento. Por consiguiente la  
35 presente invención se refiere especialmente a un producto seleccionado del grupo que consiste en desinfectante, limpiador multiuso, líquido para lavavajillas, agente descalcificador, limpiador de baño, limpiador de inodoro, limpiador de suelo, limpiador de cristales, limpiador de cocina, limpiador sanitario, limpiador de muebles y producto para limpiar en su lugar (CIP), en el que dicho producto comprende, preferiblemente comprende al menos el 70% en peso de, aún más preferiblemente comprende al menos el 90% en peso de, todavía más preferiblemente consiste en, la formulación tal  
40 como se describe en el presente documento.

Como la formulación también los productos que contienen la formulación de la presente invención pueden usarse como concentrado que tiene que ser diluido con agua antes de su uso o son productos listos para su uso, que se usan como tal, por ejemplo sin dilución.

45 Los términos usados en los párrafos anteriores se entienden según el conocimiento del experto en el respectivo campo técnico. Por ejemplo un desinfectante es una sustancia que se aplica a objetos no vivos (es decir inanimados) para destruir microorganismos que son vivos en dichos objetos. Por otro lado la limpieza en su lugar es un método de limpieza y/o desinfección de las superficies interiores de tuberías, recipientes, equipo de procedimiento, filtros y accesorios asociados sin desmontaje. La limpieza en su lugar del producto según esta invención se usa especialmente para retirar sólidos y para la desinfección en instalaciones para procesar normalmente corriente de productos líquidos  
50 tales como bebidas, leche, zumos, etc. La formulación de la invención puede usarse para la desinfección de las superficies interiores en CIP tras una etapa de limpieza separada. La etapa de limpieza se realiza con una formulación

de limpieza que no es biocida o de desinfección. Sin embargo también puede ser el caso de que la formulación de la invención se usa para la limpieza CIP y desinfección CIP en una sola etapa.

5 Dependiendo de la aplicación final la formulación puede contener ingredientes adicionales preparándola lista para el uso final deseado. Tales ingredientes se conocen por el experto y no contribuyen a la presente invención. Dependiendo de la forma de la formulación usada al final comprende, además de los componentes mencionados anteriormente constituyentes adicionales, por ejemplo tensioactivos (agentes tensioactivos), reguladores del pH, agentes tamponantes, hidrotropos, polímeros, agentes quelantes de metales o secuestrantes de metales, colorantes, aceites de perfumes, agentes solidificantes o espesantes (reguladores de consistencia), emulsionantes, emolientes, absorbentes de UV, y antioxidantes.

10 Los agentes tensioactivos normalmente comprenderán al menos un tensioactivo que puede ser aniónico, catiónico, no iónico o anfótero. Por ejemplo, se describen en la divulgación IP.com Journal (2011), 12(1A), IPCOM000213522D, publicado el 20 de diciembre de 2011 en la sección (b). En muchos casos, sin embargo, se ha encontrado ventajoso seleccionar los tensioactivos de tensioactivos aniónicos, y especialmente zwitteriónicos y/o no iónicos.

15 Los ejemplos de tensioactivos catiónicos que pueden usarse en las preparaciones (composiciones) según la invención son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a haluros de amonio, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio. Los tensioactivos catiónicos adicionales que pueden usarse según la invención son hidrolizados de proteínas cuaternizadas.

20 También adecuados según la invención son aceites de silicona catiónicos, tales como, por ejemplo, los productos disponibles comercialmente Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsión de Dow Corning 929 (que comprende una silicona modificada con hidroxilamino, que también se denomina como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) y también Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos cuaternarios, quaternium-80), o siliconas, tal como se describe en el documento WO 00/12057, especialmente página 45, de la línea 9 a la página 55, línea 2.

25 Alquilamidoaminas, especialmente amidoaminas de ácido graso, tales como la estearilamidopropildimetilamina que puede obtenerse con el nombre Tego Amid® 18, se distinguen no solo por una buena acción acondicionadora pero también especialmente por su buena biodegradabilidad. Los compuestos de éster cuaternario, denominados "ésterquats", tal como los hidroxialquildialcoilalquilamonio-metosulfatos de metilo comercializado con la marca comercial Stepantex®, también son muy fácilmente biodegradables.

30 Un ejemplo de un derivado de azúcar cuaternario que puede usarse como tensioactivo catiónico es el producto comercial Glucquat®100, según nomenclatura CTFA un "cloruro de gluceth-10 hidroxipropil dimonio metil lauril".

35 Los tensioactivos aniónicos se caracterizan por un grupo aniónico que confiere solubilidad de agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipófilo que tiene aproximadamente desde 10 hasta 22 átomos de carbono. Además, los grupos glicol o poliglicol éter, éster, éter y también grupos hidroxilo pueden estar presentes en la molécula. Tales sustancias en general están en forma de sus sales solubles en agua, tales como las sales de metales alcalinos, amonio o amina. Los ejemplos de tales sales incluyen sales de litio, sodio, potasio, amonio, trietilamina, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina. Las sales de sodio, potasio o amonio (NR1R2R3), especialmente, se usan, con R1, R2 y R3 cada uno de manera independiente de los demás que son hidrógeno, alquilo 40 C1-C4 o hidroxialquilo C1-C4.

Los siguientes son ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados, cada uno en forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales de mono, di o tri alcanolamonio que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:

- ácidos grasos lineales que tienen desde 10 hasta 22 átomos de carbono (jabones),
- 45 - ácidos carboxílicos de éter de fórmula  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ , en la que R es un grupo alquilo lineal que tiene desde 10 hasta 22 átomos de carbono y  $x = 0$  o desde 1 hasta 16,
- sarcósidos de acilo que tienen desde 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- tauridas de acilo que tienen desde 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- isotionatos de acilo que tienen desde 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- 50 - ésteres mono y di-alquil-sulfosuccínicos que tienen desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésteres monoalquilpolioxiétilo sulfosuccínicos que tienen desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y desde 1 hasta 6 grupos oxietilo,
- sulfonatos de alcano lineales que tienen desde 12 hasta 18 átomos de carbono,
- sulfonatos de  $\alpha$ -olefina lineales que tienen desde 12 hasta 18 átomos de carbono,

- ésteres metílicos del ácido graso  $\alpha$ -sulfo de ácidos grasos que tienen desde 12 hasta 18 átomos de carbono,
  - sulfatos de alquilo y sulfatos de alquilpoliglicol éter de fórmula  $R'-O(CH_2-CH_2-O)^{x'}-SO_3H$ , en la que  $R'$  es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene desde 10 hasta 18 átomos de carbono y  $x' = 0$  o desde 1 hasta 12,
  - mezclas de hidroxisulfonatos tensioactivos según la norma DE-A-3 725 030, especialmente página 3, líneas 40 a 55,
- 5 - hidroxialquilpolietileno sulfatado y/o hidroxialquilenpropilenglicol éteres según la norma DE-A-3 723 354, especialmente página 4, líneas 42 a 62,
- sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen desde 12 hasta 24 átomos de carbono y desde 1 hasta 6 dobles enlaces según la norma DE-A-3 926 344, especialmente página 2, líneas 36 a 54,
- 10 - ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que son productos de adición de aproximadamente desde 2 hasta 15 moléculas de óxido de etileno y/o óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen desde 8 hasta 22 átomos de carbono, o
- tensioactivos aniónicos, tal como se describe en el documento WO 00/10518, especialmente página 45, de la línea 11 a la página 48, línea 3.
- 15 Los tensioactivos aniónicos preferidos son sulfatos de alquilo, sulfatos de alquilo poliglicol éter y ácidos carboxílicos del éter que tienen desde 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicol éter en la molécula, y también especialmente sales de ácidos carboxílicos  $C_8$ - $C_{22}$  saturados y especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.
- Por tanto, como tensioactivo, también pueden usarse las sales de ácidos grasos  $C_8$ - $C_{22}$  saturados e insaturados o bien solos o bien en forma de una mezcla con un otro o bien en forma de una mezcla con otros detergentes o tensioactivos,
- 20 por ejemplo tal como se mencionó anteriormente. Los ejemplos de tales ácidos grasos incluyen, por ejemplo, ácido cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behénico, caproleico, dodecenoico, tetradecenoico, octadecenoico, oleico, eicosenoico y erúcico, y las mezclas comerciales de tales ácidos, tales como, por ejemplo, ácido graso de coco. Tales ácidos están presentes en forma de sales, entrando allí en consideración como cationes, cationes de metales alcalinos, tales como cationes de sodio y potasio, átomos metálicos, tales como átomos de zinc y aluminio, y
- 25 compuestos orgánicos que contienen nitrógeno de alcalinidad suficiente, tal como aminas y aminas etoxiladas. Tales sales también pueden prepararse *in situ*.
- Los tensioactivos aniónicos especialmente preferidos en la composición según la invención son lauril sulfato de monoetanolamina o las sales de metales alcalinos de sulfatos de alcohol graso, especialmente lauril sulfato de sodio y el producto de reacción de desde 2 hasta 4 moles de óxido de etileno y lauril éter sulfato de sodio.
- 30 Los compuestos tensioactivos que llevan al menos un grupo de amonio cuaternario y al menos un grupo  $-COO^{(-)}$  o  $-SO_3^{(-)}$  en la molécula se denominan tensioactivos zwitteriónicos. Los tensioactivos zwitteriónicos que son especialmente adecuados son las denominadas betaínas, tales como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxi-etilimidazolininas que tienen desde 8 hasta 18 átomos
- 35 de carbono en el grupo alquilo o acilo y también glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilo. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido por el nombre CTFA cocoamidopropil betaína.
- Los tensioactivos anfóteros deben entenderse que significan compuestos tensioactivos que, además de un grupo  $C_8$ - $C_{18}$ -alquilo o acilo, contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo  $-COOH$  o  $-SO_3H$  en la molécula y pueden formar sales internas. Los ejemplos de tensioactivos anfóteros adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxi-etil-N-
- 40 alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, teniendo cada uno aproximadamente desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfóteros a los que se les da preferencia especial son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato y acilsarcosina  $C_{12}$ - $C_{18}$ .
- 45 Los tensioactivos no iónicos se describen en el documento WO 00/10519, especialmente de la página 45, línea 11 a la página 50, línea 12.
- Los tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos adecuados incluyen betaínas  $C_8$ - $C_{18}$ , sulfobetaínas  $C_8$   $C_{18}$ , alquilamido  $C_8$ - $C_{24}$ -alquilenbetaínas  $C_1$ - $C_4$ , carboxilatos de imidazolina, ácidos alquilanfocarboxi-carboxílicos, ácidos alquilanfocarboxílicos (por ejemplo lauroanfoglicinato) y N-alquil-D-aminopropionatos o-iminodipropionatos, dando
- 50 preferencia a alquilamido  $C_{10}$   $C_{20}$ -alquilenobetaínas  $C_1$ - $C_4$  y especialmente a propilbetaína de amida de ácido graso de coco.
- Los tensioactivos no iónicos contienen como el grupo hidrófilo, por ejemplo, un grupo polioli tal como un azúcar, un grupo polialquilen glicol éter o una combinación de los grupos polioli y poliglicol éter.

Tales compuestos son, por ejemplo:

- productos de adición de desde 2 hasta 30 moles de óxido de etileno y/o desde 0 hasta 5 moles de óxido de propileno con alcoholes grasos lineales que tienen desde 8 hasta 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen desde 12 hasta 22 átomos de carbono y con alquilfenoles que tienen desde 8 hasta 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,
- 5 - mono y diésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> de productos de adición de desde 1 hasta 30 moles de óxido de etileno con glicerol,
- mono y oligo-glicósidos de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y análogos etoxilados de los mismos,
- productos de adición de desde 5 hasta 60 moles de óxido de etileno con aceite de ricino y aceite de ricino hidrogenado,
- 10 - productos de adición de óxido de etileno con ésteres de ácido graso de sorbitano,
- productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácido graso.

Un grupo adicional son tensioactivos de azúcar que son glicósidos o poliglicósidos, por ejemplo de la fórmula general III: R-O-G<sub>p</sub>

en la que R = alquilo o alquenilo (por ejemplo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>),

15 G = aldosa o cetosa y

p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, se usa.

En una variante adicional, los tensioactivos de azúcar que van a usarse según la invención son poliglicósidos de alquilo y/o alquenilo de la fórmula III en la que R es un radical alquilo y/o alquenilo que tiene de 4 a 22 átomos de carbono, G es un radical azúcar que tiene 5 o 6 átomos de carbono y p es un número desde 1 hasta 10. En una realización adicional, los poliglicósidos de alquilo y/o alquenilo se derivan de aldosas o cetosas que tienen 5 o 6 átomos de carbono.

El componente G en la fórmula III se selecciona en una realización del grupo de hexosas, preferiblemente del grupo que comprende alosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, psicosa, fructosa, sorbosa, tagatosa, particularmente preferiblemente glucosa.

25 En una realización adicional, el componente G en la fórmula III se selecciona del grupo de pentosas, preferiblemente el grupo que comprende ribulosa, xilulosa, ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, particularmente preferiblemente xilosa y/o arabinosa.

En una variante de la invención, los oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo preferidos son oligoglucósidos de alquilo y/o alquenilo.

30 El número índice p en la fórmula general III da el grado de oligomerización (DP), es decir la distribución de mono y oligoglicósidos, y es un número entre 1 y 10. Mientras que p en un compuesto dado siempre debe ser un número entero y aquí en particular puede asumir los valores de p = 1 a 6, el valor de p para un determinado (oligo)glicósido de alquilo es un parámetro calculado determinado analíticamente que en la mayoría de los casos es una fracción. En una realización de la invención, se usan oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo con un grado promedio de polimerización p de desde 1,1 hasta 3,0.

35 Los poliglicósidos de alquilo y/o alquenilo según la invención pueden obtenerse mediante los métodos relevantes de la química orgánica preparativa. A modo de representación de la bibliografía extensiva, puede hacerse referencia aquí al documento de revisión de Biermann *et al.* en *Starch/Stärke* 45, 281 (1993), y también J.Kahre *et al.* en *SÖFW-Journal* volumen 8, 598 (1995).

40 Así como los poliglicósidos de alquilo y/o alquenilo basándose en alcoholes grasos no ramificados, en una variante, se usan poliglicósidos de alquilo y/o alquenilo con radicales ramificados R.

45 En una realización, el radical R en la fórmula III se selecciona del grupo de alcoholes que comprende alcoholes grasos, alcoholes primarios, en particular denominados alcoholes oxo, por ejemplo alcoholes de nonilo, undecilo o tridecilo, y alcoholes primarios, que comprenden grupos octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo lineales, y mezclas de los mismos. En una variante, se seleccionan los alcoholes con una cadena de carbono, que también puede ser ramificada, que tiene C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, en particular C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>.

En una realización de la invención, los radicales ramificados son isoamilo, isohexilo y/o isoheptilo, preferiblemente 2-etilhexilo y/o 2-propilheptilo.

Según la invención, también es posible usar mezclas de diferentes compuestos de la fórmula general III. Por tanto, pueden usarse todas las combinaciones de las diversas aldosas o cetosas con todos los posibles radicales alquilo y/o

alqueno. Los tensioactivos no iónicos como se usan normalmente incluyen, por ejemplo, derivados de los aductos de óxido de propileno/óxido de etileno que tienen un peso molecular de desde 1000 hasta 15 000, etoxilatos de alcohol graso (1-50 EO), alquilfenol poliglicol éteres (1-50 EO), poliglicósidos, glicósidos y/o poliglicósidos alquilados, hidrocarburos etoxilados, ésteres parciales de glicol de ácido graso, por ejemplo monoestearato de dietilenglicol, y dialcanolamidas y alcanolamidas de ácido graso, etoxilatos de alcanolamida de ácido graso y óxidos de amina grasa.

Los compuestos que contienen grupo alquilo usados como tensioactivos pueden ser sustancias únicas, pero el uso de materiales de partida naturales de origen vegetal o animal se prefiere en general en la preparación de tales sustancias, con el resultado que las mezclas de sustancias obtenidas tienen diferentes longitudes de cadena de alquilo según la materia prima particular usada.

Los tensioactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/o propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden ser o bien productos que tienen una distribución homóloga "normal" o productos que tienen una distribución homóloga restringida. La distribución homóloga "normal" debe entenderse que significa mezclas de homólogos obtenidas en la reacción de alcohol graso y óxido de alqueno usando metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Las distribuciones homólogas restringidas, por otro lado, se obtienen cuando, por ejemplo, hidrotalcitas, sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos del éter, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos se usan como catalizadores. Puede preferirse el uso de productos que tienen distribución homóloga restringida.

Los ejemplos para agentes quelantes de metales o secuestrantes de metales se describen en la descripción IP.com Journal (2011), 12(1A), IPCOM000213522D, publicado el 20 de diciembre de 2011 en la sección (e).

Una realización de preferencia es una formulación de la invención, que está esencialmente libre de enzimas. También se prefiere una formulación de la invención, que está esencialmente libre de yodo y/o yoduro. Se prefiere además una formulación de la invención, que está esencialmente libre de oxidantes tales como compuestos de peroxo, halógeno elemental y óxidos o hidróxidos de halógeno. Las formulaciones de preferencia técnica especial están esencialmente libres de enzimas, yodo, yoduro y oxidantes.

El término "esencialmente libre de yodo y/o yoduro" en este contexto significa que la concentración de yodo y/o yoduro es menos que 0,1 partes por partes por millón de la formulación (<0,1 ppm). El término "esencialmente libre de oxidantes" en este contexto significa que la concentración de oxidantes es menos que 100 partes por partes por millón de la formulación (<100 ppm), especialmente menos que 10 partes por partes por millón de la formulación (<10 ppm). El término "esencialmente libre de enzimas" en este contexto significa que la concentración de enzimas (tal como proteasas o lipasas) es menos que 10 partes por partes por millón de la formulación (<10 ppm), especialmente menos que 1 parte por partes por millón de la formulación (<1 ppm).

En lo siguiente, la invención se describirá en más detalle a modo de ejemplos.

### Ejemplos

#### Ejemplos 1 a 5

Se preparan las siguientes mezclas en agua (ejemplos 1, 2, 3 are ejemplos comparativos)

Ejemplo	MSA1	ácido fórmico	Ecoli <sup>2</sup>	Ent hirae <sup>3</sup>	olor
	[% en peso]	[% en peso]	reducción logarítmica	reducción logarítmica	
1	0	1,25	>5	<1	Débil
2	0	2,5	>5	2,7	medio
3	1,25	0	>5	2,8	No
4	1,25	0,625	>5	>5	No
5	2,5	0,625	>5	>5	No

<sup>1</sup> ácido metanosulfónico

<sup>2</sup> *Escherichia coli*

<sup>3</sup> *Enterococcus hirae*

Se somete a prueba la eficacia bactericida en bacterias *Escherichia coli* ATCC 10536 y *Enterococcus hirae* ATCC 10541 de estas mezclas en una prueba de suspensión según la norma europea EN 1276:2009. El tiempo de contacto es de 5 minutos, la temperatura es temperatura ambiente, por ejemplo de 20 a 24°C, y la dilución de las mezclas en la prueba de suspensión es del 80%. Se añade solución de albúmina bovina al 0,3% para simular condiciones sucias. Se realiza neutralización con Caso-Bouillon + Tween 80 al 10% en peso + lecitina al 3% en peso + L-Histidina al 0,3% en peso + tiosulfato de sodio al 0,5% en peso. La efectividad del procedimiento de neutralización se verifica según la norma.

Las reducciones logarítmicas se proporcionan en la tabla anterior.

El olor de las mezclas se evalúa olfateando.

5 Se encuentra que ni siquiera el ejemplo 2 que contiene el 2,5% en peso de ácido fórmico solo (sometido a prueba a una dilución del 80%) puede destruir ambas bacterias a un nivel de 5 unidades logarítmicas, según lo requiere la norma. Sin embargo, esta mezcla tiene un olor medio fuerte y claramente presente (acre) causado por el ácido fórmico.

El ejemplo 4 que contiene ácido metanosulfónico (MSA) al 1,25% en peso y ácido fórmico al 0,625% en peso muestra sin embargo una actividad bactericida completa en ambas bacterias y no muestra un olor acre.

Ejemplos 6 a 8

Se preparan las siguientes formulaciones limpiadoras.

Ejemplo		6 <sup>1</sup>	7 <sup>1</sup>	8 <sup>2</sup>
Ácido metanosulfónico	[% en peso]	0,95	2,00	2,50
Ácido fórmico	[% en peso]	0,50	0,50	1,00
Tensioactivo de tipo APG <sup>3</sup>	[% en peso]	6,30	6,30	-
Agente espesante <sup>4</sup>	[% en peso]	-	-	3,00
Tensioactivo aniónico <sup>5</sup>	[% en peso]	-	-	1,00
Citrato de sodio <sup>6</sup>		Hasta pH =2,0	-	-
Agua	[% en peso]	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
pH	[-]	2,0	0,9	0,6
Factor de dilución	[%]	80	80	25

1 limpiadores de baño listos para su uso

2 limpiador de inodoro

3 GlucoPON® 215 UP ex BASF, producto comercial como es

4 Arlypon® VPC ex BASF, producto comercial como es

5 Texapon® EHS ex BASF, producto comercial como es

6 citrato de tri-sodio-5,5-hidratado

7 factor de dilución en la prueba de suspensión según la norma EN 1276:2009 (el 80 % indica el 80% de la formulación más el 20% de agua).

10

Se somete a prueba la eficacia bactericida en las bacterias Escherichia coli ATCC 10536 y Enterococcus hirae ATCC 10541 Pseudomonas aeruginosa ATCC 15442 y Staphylococcus aureus ATCC 6538 de estas tres formulaciones 6 a 8 en una prueba de suspensión según la norma europea EN 1276:2009. El tiempo de contacto es de 5 minutos, la temperatura es temperatura ambiente. La dilución de las formulaciones en la prueba de suspensión es tal como se indica en la tabla. Se añade solución de albúmina bovina al 0,3% para simular condiciones sucias. Se realiza la neutralización con Caso-Bouillon + Tween 80 al 10% en peso + lecitina al 3% en peso + L-Histidina al 0,3% en peso + tiosulfato de sodio al 0,5% en peso. La eficacia del procedimiento de neutralización se verifica según la norma.

15

Para todas las tres formulaciones en la dilución mencionada se encuentra una actividad completa (>5 reducción bacteriana logarítmica) en todas las 4 bacterias.

20

Ninguna de las tres formulaciones de 6 a 8 tenía un olor acre desagradable.

Ejemplos 9 y 10

Se preparan las siguientes formulaciones limpiadoras.

Ejemplo <sup>1</sup>		9	10
Tinosan HP1002	[% en peso]	0,30	0,30
Ácido metanosulfónico	[% en peso]	0,95	2,00
Ácido fórmico	[% en peso]	0,50	0,50
Tensioactivo de tipo APG <sup>3</sup>	[% en peso]	6,30	6,30
Citrato de sodio <sup>4</sup>		Hasta pH =2,0	-

Ejemplo <sup>1</sup>		9	10
Agua	[% en peso]	Hasta 100	Hasta 100
pH	[-]	2,0	0,9
Factor de dilución <sup>5</sup>	[%]	80	80

1 limpiadores de baños listos para su uso  
 2 Tinosan HP100 es una disolución de 4,4'-dicloro-2-hidroxdifeniléter al 30% en peso en 1-2 propilenglicol, suministrado por BASF  
 3 Glucopton® 215 UP ex BASF, producto comercial como es  
 4 citrato de tri-sodio-5,5-hidratado  
 5 factor de dilución en la prueba de suspensión según la norma EN 1276

5 Se somete a prueba la eficacia bactericida en las bacterias *Escherichia coli* ATCC 10536 y *Enterococcus hirae* ATCC 10541 *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442 y *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 de estas tres formulaciones 9 y 10 en una prueba de suspensión según la norma europea EN 1276:2009. El tiempo de contacto es de 5 minutos, la temperatura es temperatura ambiente. La dilución de las formulaciones en la prueba de suspensión es tal como se indica en la tabla. Se añade solución de albúmina bovina al 0,3% para simular condiciones sucias. Se realiza la neutralización con Caso-Bouillon + Tween 80 al 10% en peso + lecitina al 3% en peso + L-Histidina al 0,3% en peso + tiosulfato de sodio al 0,5% en peso. La eficacia del procedimiento de neutralización se verifica según la norma.

10 Para ambas formulaciones 9 y 10 en la dilución mencionada se encuentra una actividad completa (>5 reducción bacteriana logarítmica) en todas las 4 bacterias.

Ninguna de las dos formulaciones 9 y 10 tiene un olor acre desagradable.

Ejemplos 11 a 15

Se preparan las siguientes mezclas en agua (ejemplos 11, 12, 13 y 14 son ejemplos comparativos)

Ejemplo	MAS <sup>1</sup>	ácido fórmico	Can albicans <sup>2</sup>	olor
	[% en peso]	[% en peso]	reducción logarítmica	[-]
11	3,75	0	<1	No
12	12,5	0	<1	No
13	0	2,5	1,9	medio
14	0	3,75	>4	fuerte
15	0,625	2,5	>4	medio

1 ácido metanosulfónico  
 2 *Candida albicans*

15 Se somete a prueba la eficacia de la levadura en *Candida albicans* ATCC 10231 de estas mezclas en una prueba de suspensión según la norma europea EN 1650:2008. El tiempo de contacto es de 15 minutos, la temperatura es temperatura ambiente y la dilución de las mezclas en la prueba de suspensión es del 80%. Se añade una solución de albúmina bovina al 0,3% para simular condiciones sucias. Se realiza la neutralización con Caso-Bouillon + Tween 80 al 10% en peso + lecitina al 3% en peso + L-Histidina al 0,3% en peso + tiosulfato de sodio al 0,5% en peso. La eficacia del procedimiento de neutralización se verifica según la norma.

20 Las reducciones logarítmicas se proporcionan en la tabla anterior.

El olor de las mezclas se evalúa olfateando.

25 Se encuentra que el ácido metanosulfónico (MAS) no tiene ninguna actividad de levadura (ejemplo 12). La mezcla que contiene el 3,75% en peso de ácido fórmico solo (mezcla sometida a prueba a una dilución del 80%) puede destruir *C. albicans* >4 Log en el plazo de 15 minutos según lo requiere la norma (ejemplo 14). Sin embargo esta mezcla tiene un olor acre fuerte causado por el ácido fórmico.

La mezcla que contiene el 0,625% en peso de ácido metanosulfónico (MSA) y el 2,5% en peso de ácido fórmico muestra también una actividad de levadura completa y tiene sólo un olor acre fuerte medio (ejemplo 15).

Ejemplos 16 a 20

5 Se somete a prueba el rendimiento de limpieza de la formulación según los ejemplos 6 a 10 según la prueba de caída de IKW. En esta prueba, las tiras de cerámica (28x4 cm) se ensucian en primer lugar con una dispersión de estearato de Ca. La composición de dispersión del suelo es: Estearato de Ca al 5% en peso, agua al 9,8% en peso, etanol al 85% en peso, Spezial Schwarz al 0,2% en peso. La dosis es de 6 ml por tira. Entonces se calientan las tiras hasta 180°C durante 1 hora. Posteriormente, se colocan 25 ml de disolución de limpieza en el portaobjetos, se deja penetrar durante un tiempo definido y entonces se aclara la tira con agua desionizada. Entonces se compara el residuo en la tira con la tabla de IKW de comparación para la evaluación. Se resumen los resultados en la tabla a continuación. Todos los ejemplos muestran un excelente rendimiento de limpieza en esta prueba sin acción mecánica.

Ejemplo	Formulación de ejemplo	Tiempo(s) hasta un rendimiento de limpieza del 100%
16	6	300
17	7	300
18	8	300
19	9	450
20	10	300

10 Ejemplos 21 y 22

También se someten a prueba las formulaciones de ejemplo 7 y 10 para su actividad de levadura según los detalles proporcionados por los ejemplos 11 a 15. El tiempo de contacto es de 15 minutos, la temperatura es temperatura ambiente, las formulaciones se someten a prueba en el 80%.

15 Ejemplo 21: La formulación ácida del ejemplo 7 sin Tinosan HP100 muestra una reducción logarítmica de sólo 1,2 tras 15 minutos de tiempo de contacto.

Ejemplo 22: La misma formulación, pero, en adición con Tinosan HP100 al 0,3% en peso (formulación de ejemplo 10) muestra actividad completa con una reducción logarítmica de >4.

Ejemplos 23 y 24

20 Se preparan las disoluciones de prueba que contienen las formulaciones de los ejemplos 6, 7, 9 y 10 tal como se usa para la prueba de suspensión descrita anteriormente. Para el fin de comparación, se diluye un producto de mercado que comprende tensioactivos no iónicos y el 1,5% de ácido fórmico (pH = 0,9) para obtener una disolución de prueba comparativa. Para someter a prueba la corrosividad frente a los plásticos, se sumerge de manera repetida una tira de prueba de plástico (tira de HANSGROHE®/ prueba de corrosión) en la disolución de prueba. Se prepara la tira de prueba a partir de Plexiglass® 8N80 transparente [PMMA] y contiene un pasador de acero inoxidable firmemente en un agujero, proporcionando una tensión constante; la transparencia de la tira de prueba permite una fácil detección visual de fisuras o grietas formadas alrededor del pasador. La tira de prueba se verifica visualmente después de 4 horas, 3 días, 7 días y 14 días.

25 Se realiza la misma prueba usando las tiras de prueba preparadas a partir de Makrolon® 3103 transparente [policarbonato] y tiras de prueba preparadas a partir de Polilac® PA 727 transparente [acrilnitrilo-butadieno-estireno].

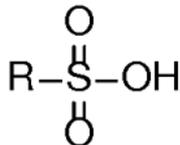
30 Resultado: Ninguna de las tiras de prueba usadas en contacto con el limpiador del presente ejemplo 6, 7, 9 o 10 muestra cualquier signo de fisuras o grietas después de 14 días, lo que indica baja corrosividad y buena compatibilidad de la presente formulación con el material de plástico. Las tiras de prueba de Polilac® PA 727 transparente [acrilnitrilo-butadieno-estireno] usadas en contacto con la disolución de prueba comparativa no muestran signo de fisuras o grietas después de 14 días. Las tiras de prueba de Plexiglass® 8N80 transparente [PMMA] usadas en contacto con la disolución de prueba comparativa no muestran signo de fisuras o grietas después de 4 horas, muestran fisuras después de 3 días, y muestran grietas después de 7 días.

35 Las tiras de pruebas de Makrolon® 3103 transparente [policarbonato] usadas en contacto con la disolución de prueba comparativa no muestran signo de fisuras o grietas después de 3 días, y muestran fisuras después de 7 días.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso no terapéutico de una combinación de

(a) un ácido sulfónico de fórmula (I)



5 en la que

R se selecciona del grupo que consiste en metilo y etilo; y

(b) al menos un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, y ácido propanoico; en presencia de

(d) al menos un tensioactivo,

10 como un antimicrobiano, especialmente como un bactericida y/o fungicida.

2. Uso según la reivindicación 1 como una formulación lista para su uso, comprendiendo dicha formulación lista para su uso

(a) del 0,1 al 5,0% en peso del ácido sulfónico de fórmula (I) y

15 (b) del 0,05 al 40% en peso, preferiblemente del 0,05 al 5,0% en peso, del ácido carboxílico basándose en la formulación total.

3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1-2

como una formulación para cuidado del hogar, tal como un limpiador multiuso, líquido para lavavajillas, agente descalcificador, un limpiador de baño, un limpiador de inodoro,

20 y/o como un desinfectante y/o detergente sanitario para superficies duras, tales como un limpiador de suelo, un limpiador de cristales, un limpiador de cocina, un limpiador de baño, un limpiador sanitario, un limpiador de inodoro, un limpiador de muebles.

4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3,

en el que la combinación o la formulación está esencialmente libre de enzima, yodo y yoduro, y/o está esencialmente libre de halógeno elemental, óxidos de halógeno e hidróxidos de halógeno.

25 5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que

(a) el ácido sulfónico de fórmula (I) es ácido metanosulfónico, y

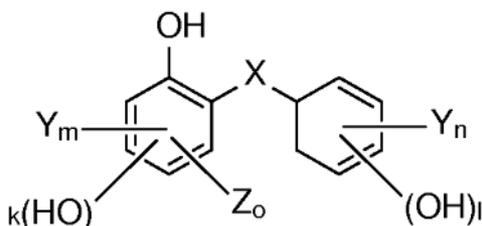
(b) el ácido carboxílico es ácido fórmico.

6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en forma de una formulación acuosa, en el que la razón en peso del ácido sulfónico de fórmula (I) con respecto al ácido carboxílico es desde el intervalo de 0,01 hasta 20,0;

30 teniendo dicha formulación acuosa preferiblemente un pH dentro del intervalo de desde 0 hasta 4,0.

7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la combinación o formulación comprende

(c) un derivado de clorobenceno, que es de la fórmula (II)



en la que

X es O, S o -CH<sub>2</sub>-

Y es Cl o Br,

Z es SO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub> o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

k es 0 o 1,

5 l es 0 o 1,

m es 0, 1, 2 o 3,

n es 0, 1, 2 o 3,

o es 0 o 1,

y preferiblemente es 4,4'-dicloro-2-hidroxiclorobifeniléter,

10 en la que el derivado de clorobenceno (c) está comprendido preferiblemente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10,0% en peso, especialmente el 0,01 hasta el 2,0% en peso,

y/o

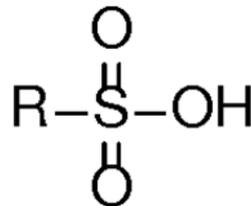
(d) un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, preferiblemente de tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros, y especialmente de tensioactivos anfóteros y tensioactivos no iónicos,

15 estando el tensioactivo (d) comprendido preferiblemente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 40% en peso además desde el 50 hasta el 99,8, especialmente desde el 80 hasta el 99% en peso, de agua,

siendo todos los porcentajes relativos al peso total de la combinación o formulación.

8. Procedimiento para lograr un efecto antimicrobiano, especialmente un efecto antibacteriano y/o antifúngico, en una superficie dura, poniendo en contacto dicha superficie con una formulación líquida de

20 (a) un ácido sulfónico de fórmula (I)



en la que

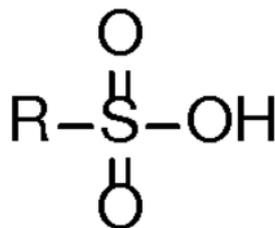
R se selecciona del grupo que consiste en metilo y etilo; y

25 (b) al menos un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, y ácido propanoico, en presencia de

(d) al menos un tensioactivo.

9. Formulación que comprende

(a) un ácido sulfónico de fórmula (I)



30 en la que

R se selecciona del grupo que consiste en metilo y etilo;

- (b) al menos un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, y ácido propanoico; y
- (d) un tensioactivo;
- 5 siempre que la formulación está esencialmente libre de enzimas; y siempre que la formulación está esencialmente libre de oxidantes y/o está esencialmente libre de yodo y/o yoduro.
10. Formulación según la reivindicación 9, que contiene
- (d) un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, preferiblemente de tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros, y especialmente de tensioactivos anfóteros y tensioactivos no iónicos.
- 10 11. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en la que el ácido sulfónico de fórmula (I) es ácido metanosulfónico y/o el ácido carboxílico es ácido fórmico.
12. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que dicha formulación es una formulación acuosa,
- teniendo preferiblemente dicha formulación acuosa un pH en el intervalo de 0 a 4,0 y contiene
- (e) al menos el 50% en peso, especialmente del 80 al 99,8% en peso, de agua.
- 15 13. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 en la que la razón en peso del ácido sulfónico de fórmula (I) con respecto al ácido carboxílico está en el intervalo de 0,01 a 20,0.
14. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en la que dicha formulación es una formulación lista para su uso, comprendiendo la formulación lista para su uso
- (a) del 0,1 al 5,0% en peso del ácido sulfónico de fórmula (I) y
- 20 (b) del 0,05 al 40% en peso, preferiblemente del 0,05 al 5,0% en peso, del ácido carboxílico basándose en la formulación total.
15. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14,
- en la que dicha formulación es una formulación lista para su uso, comprendiendo la formulación lista para su uso
- (a1) del 0,01 al 5,0% en peso del ácido sulfónico de fórmula (I),
- 25 (a2) del 0,01 al 20,0% en peso del ácido carboxílico, y
- (a3) del 0,01 al 2,0% en peso de un derivado de clorobenceno,
- y
- (a4) del 0,1 al 40,0% en peso del tensioactivo,
- basándose en el peso total de la formulación;
- 30 o en la que dicha formulación es un concentrado, y dicho concentrado comprende
- (b1) del 0,1 al 80% en peso del ácido sulfónico de fórmula (I),
- (b2) del 0,1 al 80% en peso del ácido carboxílico, y
- (b3) del 0,01 al 10,0% en peso del derivado de clorobenceno,
- y
- 35 (b4) del 1,0 al 89,8% en peso del tensioactivo,
- basándose en la formulación total.
16. Uso de una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15 como
- (a) una formulación para cuidado del hogar, tal como un desinfectante, limpiador multiuso, líquido para lavavajillas, agente descalcificador, un limpiador de baño, un limpiador de inodoro,
- 40 y/o

(b) un desinfectante y/o detergente sanitario de superficies blandas y/o duras, seleccionado de un limpiador de suelo, un limpiador de cristales, un limpiador de cocina, un limpiador de baño, un limpiador sanitario, un limpiador de inodoro, un limpiador de muebles,

y/o

5 (c) un producto para limpiar en su lugar,

o para la fabricación de dicha formulación para cuidado del hogar (a), desinfectante y/o detergente sanitario (b), y/o a producto para limpiar en su lugar (c).

10 17. Producto seleccionado del grupo que consiste en formulación para cuidado del hogar, desinfectante de superficies blandas y/o duras, detergente sanitario de superficies blandas y/o duras, producto para limpiar en su lugar, limpiador multiuso, líquido para lavavajillas, agente descalcificador, limpiador de baño, limpiador de inodoro, limpiador de suelo, limpiador de cristales, limpiador de cocina, limpiador sanitario, limpiador de muebles, comprendiendo dicho producto una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15.