



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 819**

51 Int. Cl.:  
**C11D 1/835** (2006.01)  
**C11D 3/02** (2006.01)  
**C11D 3/20** (2006.01)  
**C11D 3/22** (2006.01)  
**C11D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07766282 .3**  
96 Fecha de presentación : **18.07.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1948769**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2008**

54 Título: **Composiciones limpiadoras de superficies duras mejoradas.**

30 Prioridad: **31.07.2006 US 820853 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.05.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.05.2009**

73 Titular/es: **Reckitt Benckiser (UK) Limited**  
**103-105 Bath Road**  
**Slough, Berkshire SL1 3UH, GB**

72 Inventor/es: **Perry, Lisa y**  
**Young, James**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 320 819 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

Composiciones limpiadoras de superficies duras mejoradas.

5 La presente invención se refiere, en general, a composiciones limpiadoras de superficies duras, de utilidad en la limpieza y, opcionalmente, la desinfección o higienización de superficies duras. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones limpiadoras de superficies duras, de utilidad en la limpieza y, opcionalmente, la desinfección o higienización de las mismas, que están especialmente adaptadas para la limpieza de artículos sanitarios, en particular inodoros y similares.

10 Aunque abundan en la técnica composiciones limpiadoras de superficies duras que son eficaces en la limpieza de una variedad de manchas encontradas con frecuencia en lavabos y cuartos de baño, por ejemplo, manchas de cal, manchas de restos de jabón y manchas orgánicas, la limpieza eficaz de los sanitarios, por ejemplo, inodoros, requiere una cobertura efectiva de las superficies que está previsto tratar con la composición, con el fin de garantizar que se produzca contacto entre la composición limpiadora y las manchas existentes en la superficie. En ausencia de ese contacto, cabe esperar que la limpieza sea ineficaz. Con respecto a las composiciones utilizadas para la limpieza de inodoros, un problema particular es que, aunque es conveniente usar una composición de carácter viscoso para proporcionar una buena cobertura y retención en superficies inclinadas, por ejemplo, el interior de la taza del inodoro que requiere el tratamiento de limpieza, el uso de estas composiciones viscosas mediante frascos dispensadores que se deben apretar ligeramente para que salga el producto no está exento de problemas. Con frecuencia, se instruye al usuario para que aplique una cantidad generalmente uniforme de la composición limpiadora en el interior de la taza del inodoro, apretando el envase que contiene dicha composición mientras vierte el contenido desde la boquilla para su aplicación bajo el borde superior de la taza del inodoro. A pesar de que una operación de estas características es eficaz para depositar una cantidad de la composición limpiadora sobre los lados de la taza del inodoro, con las composiciones de la técnica anterior se observa, prácticamente sin excepción, que a medida que la película o lámina de líquido aplicado desciende lentamente hacia la zona inferior del interior de la taza del inodoro, la lámina casi siempre se separa en una pluralidad de regiones discretas de la composición limpiadora, que se extienden hacia abajo, llamadas “dedos”, que una vez establecidos forman canales a través de los que las composiciones aplicadas prefieren fluir hacia abajo. Estos dedos definen, igualmente, zonas o regiones de la superficie interior de la taza del inodoro que se forman entre dedos adyacentes, y que no están cubiertas por la composición limpiadora, y que, por lo tanto, quedan sin tratar. Al objeto de asegurar una cobertura adecuada, es necesario aplicar una cantidad adicional de composición limpiadora y/o la intervención del usuario, por ejemplo, con el uso de un cepillo para el inodoro, para extender la composición limpiadora a las zonas o regiones que no han quedado cubiertas inicialmente. Estas dos alternativas están dirigidas a superar los inconvenientes del perfil de flujo de la lámina de composición limpiadora durante su descenso, aplicadas a la taza del inodoro, pero ninguna de dichas alternativas está exenta tampoco de desventajas. En el primer caso, la necesidad de aplicar una cantidad adicional de composición limpiadora representa un desperdicio de producto que, de haber sido más efectivo, podría haber proporcionado un recubrimiento más uniforme de la superficie interior de la taza del inodoro. En el segundo caso, la intervención manual no cuenta con la aceptación de todos los consumidores y, adicionalmente, puede generar una capa no uniforme o, lo que es lo mismo, la aplicación de una capa de composición limpiadora inaceptablemente diluida si se utiliza un cepillo ya mojado. Además, el uso de un cepillo para el inodoro, cuyas cerdas tienen extremos agudos, contribuye a eliminar la composición limpiadora de la pared interior de la taza del inodoro. De esta forma, disminuye la eficacia potencial de limpieza de la composición limpiadora con respecto a la que pudiera haber logrado si hubiera sido posible aplicarla de forma más eficaz a las paredes interiores de la taza del inodoro.

45 Aun cuando se conocen composiciones en la técnica, véase, por ejemplo, el documento GB 2341870A, que proporcionan un efecto limpiador y, opcionalmente, desinfectante de superficies duras y, en particular, de los aparatos sanitarios, existe en la técnica, no obstante, la necesidad real y continua de disponer de composiciones optimizadas capaces de proporcionar una limpieza mejorada y, deseablemente, también un beneficio higienizante o desinfectante simultáneo a las superficies duras tratadas. De manera particular, existe en la técnica la necesidad real de composiciones limpiadoras líquidas útiles para el tratamiento de superficies duras, y que ofrezcan una cobertura mejorada de las superficies cuando se apliquen desde un envase, en especial un envase que se deba apretar, sobre una superficie dura vertical o inclinada. Se conocen composiciones limpiadoras adicionales para superficies duras por el documento EP 1362907A.

50 En consecuencia, entre los objetos de la invención está el de proporcionar composiciones limpiadoras mejoradas que ofrezcan los beneficios de una limpieza adecuada a las superficies duras tratadas y, en particular, el de ofrecer un recubrimiento mejorado de las superficies cuando se apliquen desde envases, especialmente envases que se deben apretar, sobre una superficie dura vertical o inclinada. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la invención pueden proporcionar, asimismo, un beneficio higienizante o desinfectante útil a las superficies tratadas.

60 Un objeto todavía adicional de la invención es proporcionar una composición limpiadora fácil de verter y de bombear, que ofrezca los beneficios descritos anteriormente.

65 Según un objeto todavía adicional de la invención, se proporciona un método para la limpieza de superficies duras, en particular, aparatos sanitarios y, en especial, superficies y superficies sanitarias verticales o inclinadas, en donde dicho método contempla el uso de las composiciones de la presente invención con el fin de proporcionar una dispensación y/o un beneficio de limpieza mejorados.

## ES 2 320 819 T3

Estos y otros objetos adicionales de la invención se describen en la siguiente especificación.

Las composiciones de la invención son, en su gran mayoría, composiciones ácidas, acuosas y espesadas, que muestran un pH de aproximadamente 4 o menor, y que comprenden un ácido, uno o múltiples componentes espesantes que forman un sistema espesante, al menos un tensioactivo detergente y al menos un tensioactivo súper-humectante, basado en un tensioactivo no iónico de un alcohol etoxilado de rango estrecho que tiene dos puntos de turbidez, de acuerdo con la reivindicación 1. Las composiciones de la invención pueden comprender otros componentes adicionales a los que se han indicado anteriormente, que se incluyen opcionalmente para ofrecer un beneficio adicional a la composición, por ejemplo, un beneficio técnico o estético.

Las composiciones de la invención son de naturaleza ácida y comprenden al menos un ácido inorgánico y/u orgánico en una cantidad suficiente para que las composiciones de la invención tengan un pH de 4 o menor y, de forma crecientemente preferida, dentro del orden de la secuencia siguiente, tengan un pH de 3,8, 3,5, 3,25, 3,0, 2,75, 2,5, 2,25, 2, 1,75, 1,5, 1,25, 1 y, de forma especialmente preferida, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 e, incluso, 0.

Ejemplos útiles de ácidos inorgánicos incluyen: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, dihidrógeno-fosfato de potasio, dihidrógeno-fosfato sódico, sulfito sódico, sulfito de potasio, pirosulfito sódico (metabisulfito sódico), pirosulfito de potasio (metabisulfito de potasio), hexametáfosfato ácido de sodio, hexametáfosfato ácido de potasio, pirofosfato ácido de sodio, pirofosfato ácido de potasio, ácido clorhídrico, y ácido sulfámico. En las composiciones de la invención otros ácidos inorgánicos o minerales, dispersables o solubles en agua, que no se mencionan específicamente en este documento, pueden demostrar ser eficaces.

Ejemplos de ácidos orgánicos útiles incluyen cualquier ácido orgánico conocido que pueda ser considerado eficaz en las composiciones de la invención. Ácidos orgánicos generalmente útiles son aquellos que incluyen al menos un átomo de carbono e incluyen al menos un grupo carboxilo (-COOH) en su estructura. Se prefieren los ácidos orgánicos hidrosolubles que contienen 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono y al menos un grupo carboxilo, tal como se ha señalado anteriormente, y los ejemplos de ácidos orgánicos útiles incluyen: ácidos alifáticos lineales tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido fumárico y ácido maleico; aminoácidos tales como ácido glutámico y ácido aspártico; e hidroxiaácidos tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido hidroxiaacrílico, ácido alfa-hidroxibutírico, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido málico, ácido tartárico y ácido cítrico, así como las sales ácidas de estos ácidos orgánicos.

Ejemplos preferidos de los ácidos orgánicos que se utilizan en la presente invención incluyen ácidos alifáticos lineales tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido fumárico y ácido maleico; aminoácidos tales como ácido glutámico y ácido aspártico; e hidroxiaácidos tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido hidroxiaacrílico, ácido alfa-hidroxibutírico, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido málico, ácido tartárico y ácido cítrico, así como las sales ácidas de estos ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos útiles preferidos incluyen ácido cítrico, ácido cresílico, ácido dodecil-bencenosulfónico, ácido fosfórico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido sulfámico, ácido acético, ácido benzoico, ácido bórico, ácido cáprico, ácido caproico, ácido cianúrico, ácido dihidroacético, ácido dimetil-sulfámico, ácido poliacrílico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido fumárico, ácido L-glutámico, ácido isopropil-sulfámico, ácido naftémico, ácido oxálico, ácido fosforoso, ácido valérico, ácido bencenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácidos sulfónicos, ácido maleico, ácido acético, ácido adípico, ácido fórmico, ácido láctico, ácido butírico, ácido glucónico, ácido málico, ácido tartárico, así como ácido glicólico.

Estos ácidos se pueden usar por separado o como mezcla de dos o más de ellos. Aunque pueden estar presentes en cualquier cantidad eficaz para alcanzar el pH ácido deseado, convenientemente están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,001-15% en peso y, más preferiblemente, desde 0,001-10% en peso, basado en el peso total de las composiciones de las que forman parte.

En ciertas realizaciones preferidas de la invención, los únicos ácidos presentes son uno o varios de los siguientes: ácido cítrico, ácido fórmico y/o ácido clorhídrico, con exclusión de los otros ácidos.

En ciertas realizaciones preferidas de la invención, los únicos ácidos presentes son uno o varios de los siguientes: ácido cítrico y ácido fórmico, con la exclusión de otros ácidos y, preferiblemente, en tales realizaciones se encuentran presentes tanto el ácido cítrico como el ácido fórmico, con exclusión de otros ácidos.

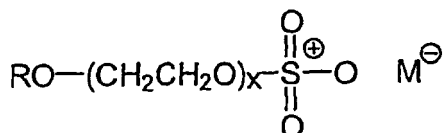
Las composiciones de la invención incluyen al menos un tensioactivo detergente. Estos tensioactivos detergentes se pueden seleccionar de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfóteros así como bipolares.

En general, en las composiciones de la invención se puede utilizar cualquier material tensioactivo aniónico como tensioactivo detergente. Como ejemplos no limitantes, los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen: sales de metales alcalinos, sales de amonio, sales de amina o sales de aminoalcoholes de uno o múltiples de los siguientes compuestos (lineales y secundarios): sulfatos y sulfonatos de alcohol, fosfatos y fosfonatos de alcohol, sulfatos de alquilo, alquiléter-sulfatos, ésteres sulfato de un alquilfenoxi polioxietileno etanol, sulfatos de monoglicéridos de alquilo, alquil-sulfonatos, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, beta-alcoxi alcano sulfonatos, alquilamido-éter-sulfatos, al-

## ES 2 320 819 T3

quilaril-poliéter-sulfatos, sulfatos de monoglicérido, alquil-éter-sulfonatos, sulfonatos de alquilo etoxilado, alquilaril-sulfonatos, bencenosulfonatos de alquilo, alquilamida-sulfonatos, sulfonatos de monoglicérido de alquilo, carboxilatos de alquilo, sulfoacetatos de alquilo, alquil-éter-carboxilatos, alquil-alcoxi-carboxilatos con 1 a 5 moles de óxido de etileno, sulfosuccinatos de alquilo, alquil-éter-sulfosuccinatos, alquilamida sulfosuccinatos, sulfosuccinatos de alquilo, fosfatos de octoxinol o nonoxinol, fosfatos de alquilo, alquiléter-fosfatos, tauratos, N-acil tauratos, tauridas grasas, sulfatos de polioxietileno de amidas de ácidos grasos, isetionatos, isetionatos de acilo, y sarcosinatos, sarcosinatos de acilo, o mezclas de los mismos. De manera general, el radical alquilo o acilo en estos diversos compuestos comprende una cadena carbonada que contiene 12 a 20 átomos de carbono.

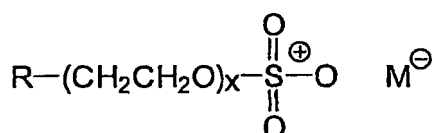
Los tensioactivos aniónicos preferidos incluyen sulfatos de alquilo que pueden estar representados por la fórmula general siguiente:



en donde R es un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, saturado o insaturado, y la porción lineal más larga de la cadena de alquilo es de 15 átomos de carbono, o menos de media, M es un catión que determina que el compuesto sea hidrosoluble, en especial un metal alcalino tal como sodio, o es amonio o un catión de amonio sustituido, y x es 0 hasta aproximadamente 4. De éstos, se prefieren especialmente los sulfatos de alquilo-(C<sub>12-15</sub>) primarios o secundarios no etoxilados.

Ejemplos de sulfatos de alquilo disponibles en el comercio incluyen uno o múltiples de los disponibles bajo los nombres comerciales RHODAPON® (de Rhône-Poulenc Co.) así como STEPANOL® (de Stepan Chemical Co.). Ejemplos de sulfatos de alquilo de utilización preferida son un tensioactivo de laurilsulfato sódico, comercializado actualmente como RHODAPON® LCP (de Rhône-Poulenc Co.), así como otra composición tensioactiva de laurilsulfato sódico, actualmente disponible en el comercio como STEPANOL® WAC (de Stepan Chemical Co.).

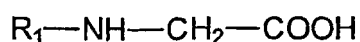
Tensioactivos aniónicos preferidos adicionales incluyen sulfonatos de alquilo que se pueden representar según la fórmula general siguiente:



en donde R es un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, saturado o insaturado, y la porción lineal más larga de la cadena de alquilo es de 15 átomos de carbono, o menos de media, M es un catión que determina que el compuesto sea hidrosoluble, en especial un metal alcalino tal como sodio, o es amonio o un catión de amonio sustituido, y x es 0 hasta aproximadamente 4. Especialmente preferidos son los sulfatos de alquilo-(C<sub>12-15</sub>) primarios y secundarios.

Ejemplos de tensioactivos de sulfonato de alcano disponibles en el comercio incluyen uno o múltiples de los disponibles bajo el nombre comercial HOSTAPUR® (de Clariant). Un ejemplo particular de sulfonato de alcano cuyo uso es preferido es un tensioactivo de la sal sódica de sulfonato de alcano secundario, disponible actualmente en el comercio como HOSTAPUR® SAS, de Hoechst Celanese.

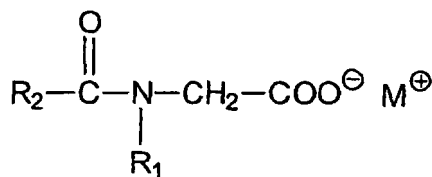
Ejemplos de tensioactivos de sarcosinato útiles incluyen sales de metal alcalino de N-alquil-N-acil-aminoácidos. Se trata de sales derivadas de la reacción de aminoácidos sustituidos con (1) N-alquilo de la fórmula:



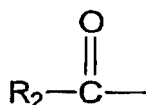
en la que R<sub>1</sub> es un alquilo inferior de cadena lineal o ramificada, con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo, por ejemplo, ácidos aminoacéticos tales como ácido N-metilaminoacético (es decir, N-metil glicina o sarcosina), ácido N-etil-aminoacético, ácido N-butilaminoacético, etc., con (2) ácidos grasos naturales o sintéticos saturados, que tienen 8 a 18 átomos de carbono, en especial 10 a 14 átomos de carbono, por ejemplo, ácido láurico y similares.

## ES 2 320 819 T3

Los productos de reacción resultantes son sales que pueden tener la fórmula:



en la que M es un ion de metal alcalino tal como sodio, potasio o litio; R<sub>1</sub> es como se ha definido anteriormente; y en la que R<sub>2</sub> representa una cadena de hidrocarburo, preferiblemente una cadena de hidrocarburo saturado, que tiene 7 a 17 átomos de carbono, especialmente 9 a 13 átomos de carbono del grupo acilo graso.



Ejemplos de tensioactivos de sarcosinato útiles y preferidos incluyen sarcosinato de cocoilo, sarcosinato de lauroilo, sarcosinato de miristoilo, sarcosinato de palmitoilo, sarcosinato de estearoilo y sarcosinato de oleoilo, y sarcosinato de sebo. Estos materiales se denominan también sarcosinatos de N-acilo.

Por lo general, se puede usar material tensioactivo no iónico en las composiciones de la invención. Prácticamente cualquier compuesto hidrófobo con un grupo carboxi, hidroxilo, amido o amino con un hidrógeno libre unido al nitrógeno se puede condensar con un óxido de alquileo, especialmente óxido de etileno o con el producto de polihidratación del mismo, un polialquilenglicol, especialmente polietilenglicol, para formar un compuesto tensioactivo no iónico, soluble en agua o dispersable en agua. A modo de ejemplo no limitante, ejemplos particulares de tensioactivos no iónicos apropiados que se pueden usar en la presente invención incluyen los siguientes:

Una clase de tensioactivos no iónicos, útiles, incluyen condensados de poli(óxido de alquileo) de alquifenoles. Estos compuestos incluyen los productos de condensación de alquifenoles que tienen un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 6 a 12 átomos de carbono en una configuración bien de cadena lineal o de cadena ramificada con un óxido de alquileo, especialmente un óxido de etileno, estando presente el óxido de etileno en una cantidad igual a 5 a 25 moles de óxido de etileno por mol de alquifenol. El sustituyente alquílico en dichos compuestos puede proceder, por ejemplo, de propileno, diisobutileno y similares, polimerizados. Ejemplos de compuestos de este tipo incluyen nonilfenol condensado con aproximadamente 9,5 moles de óxido de etileno por mol de nonilfenol; dodecifenol condensado con aproximadamente 12 moles de óxido de etileno por mol de fenol; dinonilfenol condensado con aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por mol de fenol y diisooctilfenol condensado con aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por mol de fenol.

Otra clase de tensioactivos no iónicos, útiles, incluyen los productos de condensación de alcoholes alifáticos con aproximadamente 1 a aproximadamente 60 moles de un óxido de alquileo, especialmente un óxido de etileno. La cadena alquílica del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y contiene generalmente de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono. Ejemplos de dichos alcoholes etoxilados incluyen el producto de condensación de alcohol mirístico condensado con aproximadamente 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y el producto de condensación de aproximadamente 9 moles de óxido de etileno con alcohol de coco (una mezcla de alcoholes grasos con cadenas alquílicas que varían en su longitud de aproximadamente 10 a 14 átomos de carbono). Otros ejemplos son los alcoholes de cadena lineal C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> que están etoxilados con aproximadamente 3 a aproximadamente 6 moles de óxido de etileno. Su derivación es bien conocida en la técnica. Los ejemplos incluyen Alfonic<sup>®</sup> 810-4.5, que se describe en la bibliografía del producto de Sasol como un C<sub>8-10</sub> que tiene un peso molecular promedio de 356, un contenido en óxido de etileno de aproximadamente 4,85 moles (aproximadamente 60% en peso), y un HLB de aproximadamente 12; Alfonic<sup>®</sup> 810-2, que se describe en la bibliografía del producto como un C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> que tiene un peso molecular promedio de 242, un contenido en óxido de etileno de aproximadamente 2,1 moles (aproximadamente 40% en peso) y un HLB de aproximadamente 12; y Alfonic<sup>®</sup> 610-3.5, que se describe en bibliografía del producto como con un peso molecular medio de 276, un contenido en óxido de etileno de aproximadamente 3,1 moles (aproximadamente 50% en peso) y un HLB de 10. Otros ejemplos de etoxilatos de alcohol son los etoxilatos de oxo-alcoholes C<sub>10</sub> disponibles de BASF bajo el nombre comercial de Lutensol<sup>®</sup> ON. Están disponibles en grados que contienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 11 moles de óxido de etileno (disponibles con los nombres Lutensol<sup>®</sup> ON 30; Lutensol<sup>®</sup> ON 50; Lutensol<sup>®</sup> ON 60; Lutensol<sup>®</sup> ON 65; Lutensol<sup>®</sup> ON 66; Lutensol<sup>®</sup> ON 70; Lutensol<sup>®</sup> ON 80 y Lutensol<sup>®</sup> ON 110). Otros ejemplos de alcoholes etoxilados incluyen los tensioactivos no iónicos de las series Neodol<sup>®</sup> 91 disponibles en Shell Chemical Company, que se describen como alcoholes etoxilados C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>. Los tensioactivos no iónicos de la serie Neodol<sup>®</sup> 91 de interés incluyen: Neodol<sup>®</sup> 91-2.5, Neodol<sup>®</sup> 91-6 y Neodol<sup>®</sup> 91-8. Neodol<sup>®</sup> 91-2.5 se ha descrito que tiene aproximadamente 2,5 grupos etoxi por molécula; el Neodol 91-6 se ha descrito como que tiene aproximadamente 6 grupos etoxi por molécula y Neodol 918 se ha descrito como que tiene

## ES 2 320 819 T3

aproximadamente 8 grupos etoxi por molécula. Otros ejemplos de alcoholes etoxilados incluyen los tensioactivos no iónicos de la serie Rhodasurf<sup>®</sup> DA disponibles en Rhodia, que se describe que son alcoholes isodecíficos ramificados, etoxilados. Rhodasurf<sup>®</sup> DA-530 se ha descrito como que tiene 4 moles de etoxilación y un HLB de 10,5; Rhodasurf<sup>®</sup> DA-630 se ha descrito que tiene 6 moles de etoxilación con un HLB de 12,5 y Rhodasurf<sup>®</sup> DA-639 es una disolución al 90% de DA-630. Más ejemplos de alcoholes etoxilados incluyen los de Tomah Products (Milton, WI) bajo la marca registrada Tomadol<sup>®</sup> con la fórmula  $RO(CH_2CH_2O)_nH$  en la que R es el alcohol lineal primario y n es el número total de moles de óxido de etileno. La serie de alcoholes etoxilados de Tomah incluye: 91-2,5; 91-6 91-8- donde R es de 9/10/11 átomos de carbono, lineal y n es 2,5; 6 u 8; 1-3 1-5; 1-7; 1-73B; 1-9; donde R es de 11 átomos de carbono, lineal y n es 3, 5, 7 ó 9; 23-1; 23-3; 23-5; 23-6,5 -en donde R es  $C_{12}/C_{13}$  lineal y n es 1, 3, 5, 6 6,5; 25-3; 25-7; 25-9; 25-12; - en donde R es  $C_{12}/C_{13}/C_{14}/C_{15}$  lineal y n es 3, 7, 9 ó 12; y 45-7; 45-13; en donde R es  $C_{14}/C_{15}$  lineal y n es 7 ó 13.

Una clase más de tensioactivos no iónicos, útiles, incluyen alcoholes lineales y ramificados, primarios y secundarios, etoxilados, tales como los basados en alcoholes  $C_6-C_{18}$  que incluyen además un promedio de 2 a 80 moles de etoxilación por mol de alcohol. Estos ejemplos incluyen Genapol<sup>®</sup> UD (de Clariant, Muttenz, Suiza) descrito bajo los nombres registrados Genapol<sup>®</sup> UD 030, poliglicol éter de oxoalcohol  $C_{11}$  con 3 EO; Genapol<sup>®</sup> UD, 050 poliglicol éter de oxoalcohol de 11 átomos de carbono, con 5 EO; Genapol<sup>®</sup> UD 070, poliglicol éter de oxoalcohol de 11 átomos de carbono, con 7 EO; Genapol<sup>®</sup> UD 080, poliglicol éter de oxoalcohol de 11 átomos de carbono, con 8 EO Genapol<sup>®</sup> UD 088, poliglicol éter de oxo-alcohol  $C_{11}$  con 8 EO; y Genapol<sup>®</sup> UD 110, poliglicol éter de oxoalcohol de 11 átomos de carbono, con 11 EO.

Una clase adicional de tensioactivos no iónicos y útiles incluye los tensioactivos que tienen una fórmula  $RO(CH_2CH_2O)_nH$  en la que R es una mezcla de cadenas de hidrocarburo lineales de número par de carbonos que van desde  $C_{12}H_{25}$  hasta  $C_{16}H_{33}$  y n representa el número de unidades de repetición y es un valor que va desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 12. En la actualidad, se comercializan tensioactivos de esta fórmula bajo el nombre comercial de Genapol<sup>®</sup> (de Clariant), los cuales incluyen la serie "26-L" de la fórmula general  $RO(CH_2CH_2O)_nH$ , en la que R es una mezcla de cadenas de hidrocarburo lineales, con un número par de carbonos que va desde  $C_{12}H_{25}$  hasta  $C_{16}H_{33}$  y n representa el número de unidades de repetición y es un número que va desde 1 hasta aproximadamente 12, tales como 26-L-1, 26-L-1,6, 26-L-2, 26-L-3, 26-L-5, 26-L-45, 26-L-50, 26-L-60, 26-L-60N, 26-L-75, 26-L-80, 26-L-98N, y la serie 24-L, derivada de fuentes sintéticas y que contiene, típicamente, aproximadamente 55% de alcoholes  $C_{12}$  y 45% de alcoholes  $C_{14}$ , tales como 24-L-3, 24-L-45, 24-L-50, 24-L-60, 24-L-60N, 24-L-75, 24-L-92, y 24-L-98N, todos ellos comercializados bajo el nombre comercial Genapol<sup>®</sup>.

Una clase adicional de tensioactivos no iónicos útiles incluye copolímeros bloque de alcoxi, y en particular, compuestos basados en copolímeros bloque de etoxi/propoxi. Los copolímeros en bloque de óxido de alquileo polimérico incluyen tensioactivos no iónicos en los que la porción principal de la molécula está compuesta por bloques de óxidos de alquileo  $C_2-C_4$ . Tales tensioactivos no iónicos, aunque se preparan preferiblemente a partir de un grupo iniciador de cadena de óxido de alquileo, pueden presentar como núcleo de partida casi cualquier grupo que contenga hidrógeno activo incluyendo, sin limitación, amidas, fenoles, tioles y alcoholes secundarios.

Un grupo de tales tensioactivos no iónicos útiles que contienen los bloques de óxido de alquileo característicos son los que se pueden representar generalmente por la fórmula (A):



en la que

EO representa óxido de etileno,

PO representa óxido de propileno,

y es igual al menos a 15,

$(EO)_{x+y}$  es igual a 20 a 50% del peso total de dichos compuestos, y el peso molecular total se encuentra preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2.000 a 15.000. Estos tensioactivos están disponibles bajo el nombre PLURONIC (de BASF) o Emulgen (de Kao.) Un grupo adicional de dichos tensioactivos no iónicos útiles que contienen los bloques de óxido de alquileo característicos son los que se pueden representar por la fórmula (A):



en la que R es un grupo alquilo, arilo o aralquilo, en el que el grupo R contiene 1 a 20 átomos de carbono, el porcentaje en peso de EO está en el intervalo de 0 a 45% en uno de los bloques a, b y en el intervalo de 60 a 100% en el otro de los bloques a, b y el número total de moles de EO y PO combinados está en el intervalo de 6 a 125 moles, con 1 a 50 moles en el bloque rico en PO y 5 a 100 moles en el bloque rico en EO. Tensioactivos no iónicos específicos que están comprendidos en general por la fórmula B, incluyen butoxiderivados de polímeros en bloques de óxido de propileno/óxido de etileno que tienen pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 2.000-5.000.

## ES 2 320 819 T3

Aún más ejemplos de tensioactivos no iónicos útiles incluyen los que se pueden representar por la fórmula (C) como sigue:



en la que

EO representa óxido de etileno,

BO representa óxido de butileno,

R es un grupo alquilo que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono,

n es aproximadamente 5-15 y x es aproximadamente 5-15.

Tensioactivos no iónicos útiles aún adicionales incluyen los que se pueden representar por la fórmula (D) siguiente:



en la que

EO representa óxido de etileno,

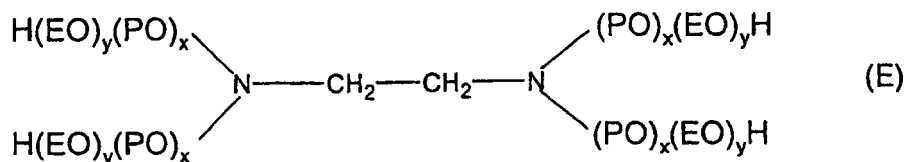
BO representa óxido de butileno,

n es aproximadamente 5-15, preferiblemente aproximadamente 15,

x es aproximadamente 5-15, preferiblemente aproximadamente 15, y

y es aproximadamente 5-15, preferiblemente aproximadamente 15.

Todavía otros ejemplos de tensioactivos no iónicos de copolímeros en bloque de utilidad incluyen derivados etoxilados de etilendiamina propoxilada, que se pueden representar por la fórmula siguiente:



en la que

(EO) representa etoxi,

(PO) representa propoxi,

la cantidad de  $(\text{PO})_x$  es tal que proporciona un peso molecular antes de la etoxilación de aproximadamente 300 a 7.500, y la cantidad de  $(\text{EO})_y$  es tal que proporciona aproximadamente 20% a 90% del peso total de dicho compuesto.

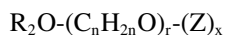
Más tensioactivos no iónicos, útiles, que se pueden usar en las composiciones de la invención incluyen los comercializados en el momento presente con el nombre comercial Pluronic<sup>®</sup> (ej. BASF). Los compuestos se forman por condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba formada por la condensación de óxido de propileno con propilenglicol. El peso molecular de la porción hidrófoba de la molécula es del orden de 950 a 4.000 y preferiblemente 200 a 2.500. La adición de radicales polioxietileno de la porción hidrófoba tiende a aumentar la solubilidad de la molécula en conjunto a fin de hacer al tensioactivo soluble en agua. El peso molecular de los polímeros de bloque varía de 1.000 a 15.000 y el contenido en poli(óxido de etileno) puede comprender 20% a 80% en peso. Preferiblemente, estos tensioactivos están en forma líquida y los tensioactivos particularmente satisfactorios están disponibles, como los comercializados como Pluronic<sup>®</sup> L62 y Pluronic<sup>®</sup> L64.

Los alquilmonoglicósidos y alquilpoliglicósidos que se pueden utilizar en las composiciones de la presente invención incluyen tensioactivos no iónicos conocidos, que son estables frente a los álcalis y los electrolitos. Los alquilmonoglicósidos y alquilpoliglicósidos generalmente se preparan haciendo reaccionar un monosacárido, o un compuesto hidrolizable a un monosacárido con un alcohol tal como un alcohol graso en un medio ácido. Diversos compuestos

## ES 2 320 819 T3

glicósidos y poliglicósidos que incluyen glicósidos alcoxilados y los procedimientos para fabricarlos se describen en las patentes de EE.UU. N° 2.974.134; 3.219.656; 3.598.865; 3.640.998; 3.707.535, 3.772.269; 3.839.318; 3.974.138; 4.223.129 y 4.528.106;

5 Un grupo ejemplar de tales alquilpoliglicósidos útiles incluye aquellos según la fórmula:



10 en la que:

$R_2$  es un grupo hidrófobo seleccionado de grupos alquilo, grupos alquilfenilo, grupos hidroxialquilfenilo así como mezclas de los mismos, en el que los grupos alquilo pueden ser de cadena lineal o ramificados, y que contienen desde aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono,

15  $n$  tiene un valor de 2-8, especialmente un valor de 2 o 3;

$r$  en un número entero desde 0 a 10, pero es preferentemente 0,

20  $Z$  se deriva de glucosa; y

$x$  es un valor desde aproximadamente 1 a 8, preferentemente desde aproximadamente 1,5 a 5. Preferiblemente, los alquilpoliglicósidos son alquilpoliglicósidos grasos no iónicos que contienen un grupo alquilo  $C_8-C_{15}$  de cadena lineal o de cadena ramificada, y tienen un promedio de aproximadamente 1 a 5 unidades de glucosa por molécula de alquilpoliglicósido graso. Más preferiblemente, los alquilpoliglicósidos grasos no iónicos contienen un grupo alquilo  $C_8-C_{15}$  de cadena lineal o ramificada y tienen un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 unidades de glucosa por molécula de alquilpoliglicósido graso.

30 Un grupo ejemplar adicional de tensioactivos de alquil glicósido adecuados para el uso en la práctica de esta invención se puede representar por la fórmula (A) siguiente:



35 en la que:

$R$  es un radical orgánico monovalente que contiene desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 30, preferiblemente desde aproximadamente 8 a 18 átomos de carbono,

40  $R_1$  es un radical hidrocarburo divalente que contiene desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, y es un número que tiene un valor promedio desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 1 y es, preferiblemente, 0,

45  $G$  es un resto derivado de un sacárido reductor que contiene 5 o 6 átomos de carbono; y

$x$  es un número que tiene un valor promedio desde aproximadamente 1 a 5 (preferentemente desde 1,1 a 2);

50  $Z$  es  $O_2M^1$ ,  $\text{---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}R_2$ ,  $O(CH_2)$ ,  $CO_2M^1$ ,  $OSO_3M^1$ , o  $O(CH_2)SO_3M^1$ ;

$R_2$  es  $(CH_2)CO_2M^1$  o  $CH=CHCO_2M^1$ ; (con la condición de que  $Z$  puede ser  $O_2M^1$  sólo si  $Z$  está en lugar de un grupo hidroxilo primario, en el que el átomo de carbono primario, portador de hidroxilo,  $-CH_2OH$ , está oxidado para

55 formar un grupo  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}OM^1$  )

$b$  es un número desde 0 a  $3x + 1$ , preferiblemente un promedio de 0,5 a 2 por grupo glicosil;

60  $p$  es 1 a 10,

$M^1$  es  $H^+$  o un contraión orgánico o inorgánico, en especial cationes tales como, por ejemplo, un catión de metal alcalino, un catión de amonio, un catión de monoetanolamina o un catión de calcio. Como se ha definido en la Fórmula (A) más arriba,  $R$  es generalmente un residuo de un alcohol graso que tiene desde aproximadamente 8 a 30 y preferentemente 8 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de estos alquil glicósidos como se han descrito anteriormente incluyen, por ejemplo, APG 325 CS Glycoside<sup>®</sup>, que se describe como 50% de alquilpoliglicósido  $C_9-C_{11}$ , conocido también a menudo como D-glucopiranosido, (disponible en el comercio en Henkel KGaA) y Glucopon<sup>®</sup> 625 CS que se describe como 50% de alquilpoliglicósido  $C_{10}-C_{16}$ , denominado también con frecuencia D-glucopiranosido, (de Henkel).

## ES 2 320 819 T3

Todavía otros tensioactivos no iónicos de utilidad incluyen los basados en aminas de sebo PEG-2, tales como PEG-2 aminas de sebo.

Más tensioactivos no iónicos que se pueden incluir en las composiciones de la invención incluyen alcanolamidas alcoxiladas, preferiblemente [alquil C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>]di[alcanol(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)amidas], cuando se representa por la fórmula siguiente:



en la que R<sub>5</sub> es un radical alquilo-(C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>) de cadena lineal, preferiblemente un radical alquilo-(C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>) y, más preferiblemente, un radical alquilo-(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), y R<sub>6</sub> es un radical alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferiblemente un radical etilo.

Las composiciones de la invención también pueden incluir un constituyente de óxido de amina no iónico. Óxidos de amina ejemplares incluyen:

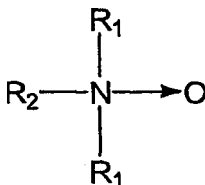
(A) Óxidos de alquil di (alquil inferior) amina, en los que el grupo alquilo tiene aproximadamente 10-20, y preferiblemente 12-16 átomos de carbono, y pueden ser de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados. Los grupos alquilo inferiores incluyen entre 1 y 7 átomos de carbono. Ejemplos incluyen óxido de laurildimetilamina, óxido de miristildimetilamina y aquéllos en que el grupo alquilo es una mezcla de óxido de amina diferente, óxido de dimetilcocoamina, óxido de dimetil(sebo hidrogenado) amina y óxido de miristil/palmitildimetilamina;

(B) Óxidos de alquil di (hidroxialquil inferior) amina, en los que el grupo alquilo tiene aproximadamente 10-20, y preferiblemente 12-16 átomos de carbono, y pueden ser de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados. Son ejemplos: óxido de bis(2-hidroxietil)cocoamina, óxido de bis(2-hidroxietil)seboamina y óxido de bis(2-hidroxietil)estearilamina;

(C) Óxidos de alquilamidopropil di (alquil inferior) amina, en los que el grupo alquilo tiene aproximadamente 10-20, y preferiblemente 12-16 átomos de carbono, y pueden ser de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados. Son ejemplos óxido de cocoamidopropildimetilamina y óxido de seboamidopropildimetilamina y

(D) Óxidos de alquilmorfolina en los que el grupo alquilo tiene aproximadamente 10-20 y preferiblemente 12-16 átomos de carbono, y puede ser de cadena lineal o ramificada, saturada o insaturada.

Preferiblemente, el constituyente de óxido de amina es un óxido de alquil-di(alquil inferior)amina como se indicó anteriormente y que se puede representar por la siguiente estructura:



en la que cada:

R<sub>1</sub> es un grupo alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) de cadena lineal, preferiblemente ambos R<sub>1</sub> son grupos metilo

y R<sub>2</sub> es un grupo alquilo-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) de cadena lineal, preferiblemente es un grupo alquilo-(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) y, de forma especialmente preferida, es un grupo alquilo-(C<sub>12</sub>).

Cada uno de los grupos alquilo puede ser lineal o ramificado, pero lo más preferible es que sean lineales. Lo más preferiblemente el constituyente de óxido de amina es óxido de laurildimetilamina.

Se pueden usar mezclas de grado técnico de dos o más óxidos de amina, en las que están presentes óxidos de amina de cadenas variables del grupo R<sub>2</sub>. Preferiblemente, los óxidos de amina usados en la presente invención incluyen grupos R<sub>2</sub> que comprenden al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso de grupos alquilo de 12 átomos de carbono y al menos 25% en peso de grupos alquilo de 14 átomos de carbono, con no más que 15% en peso de grupos alquilo de 16, 18 átomos de carbono o superiores, como grupo R<sub>2</sub>.

Por supuesto, el constituyente tensioactivo no iónico, cuando está presente, puede comprender dos o más tensioactivos no iónicos. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la invención comprenden al menos un tensioactivo no iónico. Cuando se encuentra presente, cualquier tensioactivo no iónico presente en las composiciones de esta invención está incluido, deseablemente, en una cantidad de aproximadamente 0,01% en peso hasta aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente, está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1-20% en peso y, de forma especialmente preferida, está presente en una cantidad de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10% en peso.

## ES 2 320 819 T3

Las composiciones según la invención pueden comprender, adicional y opcionalmente, un tensioactivo de carboxilato etoxilado de alquilo. En particular, el carboxilato etoxilado de alquilo comprende compuestos y mezclas de compuestos que se pueden representar por la fórmula:



en la que  $R_1$  es un alquilo-( $C_4-C_{18}$ ),  $n$  es desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 20, y  $M$  es hidrógeno, un metal solubilizador, preferiblemente un metal alcalino tal como sodio o potasio, un amonio o alquil-inferior-amonio tal como trietanolamonio, monoetanolamonio o diisopropanolamonio. El alcohol inferior de tal alcanolamonio normalmente será de 2 a 4 átomos de carbono y es preferiblemente etanol. Preferentemente,  $R_1$  es alquilo-( $C_{12}-C_{15}$ ),  $n$  es de aproximadamente 7 a aproximadamente 13, y  $M$  es un contraión de metal alcalino. Los ejemplos de carboxilatos etoxilados de alquilo que se consideran de utilidad en la presente invención incluyen, pero sin estar necesariamente limitados a ellos, carboxilato buteth-3-sódico, carboxilato hexeth-4 sódico, carboxilato laureth-5 sódico, carboxilato laureth-6 sódico, carboxilato laureth-8 sódico, carboxilato laureth-11 sódico, carboxilato laureth-13 sódico, carboxilato trideceth-3 sódico, carboxilato trideceth-6 sódico, carboxilato trideceth-7 sódico, carboxilato trideceth-19 sódico, carboxilato capryleth-4 sódico, carboxilato capryleth-6 sódico, carboxilato capryleth-9 sódico, carboxilato capryleth-13 sódico, carboxilato ceteth-13 sódico, carboxilato  $C_{12}-C_{15}$  pareth-6 sódico, carboxilato  $C_{12}-C_{15}$  pareth-7 sódico, carboxilato  $C_{14}-C_{15}$  pareth-8 sódico, carboxilato de isosteareth-6, así como la forma ácida. Se prefieren carboxilato laureth-8 sódico, carboxilato laureth-13 sódico, ácido pareth-25-7 carboxílico. Un carboxilato laureth-13 sódico especialmente preferido se puede adquirir en Clariant Corp. bajo el nombre comercial Sandopan® LS-24.

Cuando está presente, cualquier tensioactivo de carboxilato etoxilado de alquilo presente en las composiciones según esta invención está incluido, de forma deseable, en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente, está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1-20% en peso y, de forma especialmente preferida, está presente en una cantidad de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10% en peso. A modo de ejemplo no limitante, los ejemplos de tensioactivos anfóteros incluyen uno o más tensioactivos betaínicos solubles en agua que se pueden representar por la fórmula general:



en la que  $R_1$  es un grupo alquilo que contiene de 8 a 18 átomos de carbono, o el radical amido que se puede representar por la fórmula general siguiente:



en la que  $R$  es un grupo alquilo que tiene de 8 hasta 18 átomos de carbono,  $a$  es un número entero que tiene un valor de 1 a 4, ambos incluidos, y  $R_2$  es un grupo alquilenno-( $C_1-C_4$ ). Los ejemplos de tales tensioactivos betaínicos solubles en agua incluyen dodecil dimetil betaína, así como cocoamidopropilbetaína.

Las composiciones de la invención pueden comprender un tensioactivo detergente, basado en un compuesto tensioactivo catiónico. Algunos de estos compuestos tensioactivos catiónicos pueden proporcionar también un beneficio desinfectante o higienizante a las composiciones de las que forman parte. Otros compuestos tensioactivos catiónicos pueden proporcionar un beneficio espesante a las composiciones de las que forman parte.

Ejemplos de compuestos tensioactivos catiónicos que pueden proporcionar también un beneficio desinfectante o higienizante a las composiciones incluyen composiciones tensioactivas catiónicas que aportan un efecto germicida a las composiciones, y se prefieren, en particular, los compuestos de amonio cuaternario y sus sales, que se pueden distinguir por la fórmula estructural general siguiente:

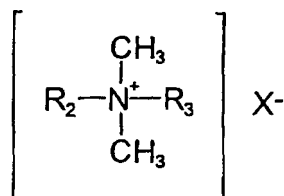


## ES 2 320 819 T3

en la que al menos uno de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  es un sustituyente alquilo, arilo o alquilarilo de 6 hasta 26 átomos de carbono y la porción catiónica completa de la molécula presenta un peso molecular de al menos 165. Los sustituyentes alquilo pueden ser: alquilo de cadena larga, alcoxiarilo de cadena larga, alquilarilo de cadena larga, alquilarilo de cadena larga sustituido con halógeno, alquilfenoxialquilo de cadena larga, arilalquilo, etc. Los sustituyentes restantes en los átomos de nitrógeno distintos de los sustituyentes alquilo mencionados anteriormente son hidrocarburos que no contienen normalmente más de 12 átomos de carbono. Los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  pueden ser de cadena lineal o pueden ser ramificados, pero son preferiblemente de cadena lineal, y pueden incluir una o más uniones amida, éter o éster. El contraión X puede ser cualquier anión formador de sal que permita la solubilidad en agua del complejo de amonio cuaternario.

Las sales de amonio cuaternario ejemplares dentro de la descripción anterior incluyen los haluros de alquilamonio, tales como bromuro de cetiltrimetilamonio, haluros de alquil-arilamonio, tales como bromuro de octadecil-dimetil-bencilamonio, haluros de N-alquilpiridinio, tales como bromuro de N-cetilpiridinio y similares. Otros tipos adecuados de sales de amonio cuaternario incluyen aquéllas en que la molécula contiene uniones amida, éter o éster, tales como cloruro de octil fenoxietoxietil dimetil bencilamonio, cloruro de N-(laurilcocoaminofórmilmetil)-piridinio y similares. Otros tipos de compuestos de amonio cuaternario muy eficaces que son útiles como germicidas incluyen aquéllos en que el radical hidrófobo se caracteriza por un núcleo aromático sustituido como en el caso de cloruro de lauriloxifenil trimetilamonio, metosulfato de cetilaminofenil trimetilamonio, metosulfato de dodecilfenil trimetilamonio, cloruro de dodecilbencil trimetilamonio, cloruro de dodecilbencil trimetilamonio clorurado y similares.

Compuestos de amonio cuaternario, preferidos, que actúan como germicidas y que encuentran utilidad en la práctica de la presente invención incluyen aquéllos que presentan la fórmula estructural:



en la que  $R_2$  y  $R_3$  son alquilos-( $C_8$ - $C_{12}$ ) iguales o diferentes, o  $R_2$  es alquilo-( $C_{12-16}$ ), alquil-( $C_{8-18}$ )-etoxi, alquil-( $C_{8-18}$ )-fenoletoxi y  $R_3$  es bencilo, y X es un haluro, por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro, o es un anión metosulfato. Los grupos alquilo indicados para  $R_2$  y  $R_3$  pueden ser de cadena lineal o ramificada, pero son preferiblemente sustancialmente lineales.

Germicidas cuaternarios útiles en particular, incluyen composiciones que incluyen un único compuesto cuaternario, así como mezclas de dos o más compuestos cuaternarios diferentes. Estos compuestos cuaternarios útiles están disponibles bajo los nombres comerciales BARD AC<sup>®</sup>, BARQUAT<sup>®</sup>, HYAMINE<sup>®</sup>, LONZABAC<sup>®</sup>, y ONYXIDE<sup>®</sup>.

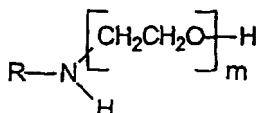
Compuestos tensioactivos catiónicos que se pueden utilizar en las composiciones de la invención, y que pueden aportar un beneficio espesante a las composiciones, incluyen compuestos de aminas grasas alcoxiladas. Estos compuestos de aminas grasas alcoxiladas incluyen aminas grasas primarias, secundarias y terciarias. Los ejemplos de compuestos de aminas grasas primarias incluyen, por ejemplo, los que se pueden representar por la representación estructural siguiente:



en la que:

R se basa en una mezcla de grado técnico de, predominantemente, grupos alquilo-( $C_{10}$ - $C_{20}$ ) de cadena lineal o ramificada, pero preferiblemente predominan los grupos alquilo-( $C_{16}$ - $C_{18}$ ) de cadena lineal o ramificada, y estos grupos pueden ser saturados o insaturados.

Los ejemplos de compuestos de aminas grasas primarias incluyen, por ejemplo, los que se pueden representar por la representación estructural siguiente:



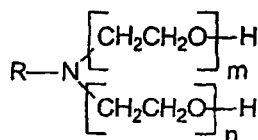
## ES 2 320 819 T3

en la que:

R se basa en una mezcla de grado técnico de, predominantemente, grupos alquilo-(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) de cadena lineal o ramificada, pero preferiblemente predominan los grupos alquilo-(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) de cadena lineal o ramificada, y estos grupos pueden ser saturados o insaturados; y

m tiene un valor de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10, ambos incluidos.

Los ejemplos de aminas grasas terciarias alcoxiladas incluyen las que se pueden representar por la siguiente representación estructural:



en donde

R se basa en una mezcla de grado técnico de, predominantemente, grupos alquilo-(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) de cadena lineal o ramificada, pero preferiblemente predominan los grupos alquilo-(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) de cadena lineal o ramificada, y estos grupos pueden ser saturados o insaturados; y en donde

m + n = 2-10, pero preferiblemente m + n = 4-6.

Debe entenderse que en las composiciones de la invención se pueden usar otras aminas grasas alcoxiladas, que no están representadas por ninguna de las estructuras indicadas anteriormente, y que estas estructuras ofrecen ejemplos a modo de ilustración, pero no de limitación. Estos materiales están disponibles en una variedad de fuentes e incluyen, por ejemplo, aminas alcoxiladas disponibles actualmente en el comercio de la serie DeThox<sup>®</sup> Amine series (DeForest Enterprises, Inc.), que incluye DeThox<sup>®</sup> Amine C-5 y DeThox<sup>®</sup> Amine C-15, cuyas descripciones corresponden a etoxilatos de cocoamina, de la serie Hetoxamine<sup>®</sup> (Heterine Inc.), que incluye Hetoxamine<sup>®</sup> T-5, descrita como una amina de sebo PEG-5, Hetoxamine<sup>®</sup> T-15, descrita como una amina de sebo POE-15, y Hetoxamine<sup>®</sup>, descrita como una amina de sebo POE-20, así como de la serie Rhodameen<sup>®</sup> (Rhone-Poulenc), pero también se pueden obtener aminas alcoxiladas adicionales de otras fuentes comerciales. Una de tales clases adicionales de aminas alcoxiladas son las aminas de sebo-PEG, que incluyen varios grados de polímero de polietilenglicol (PEG), disponibles en el comercio bajo el nombre comercial Aminogen<sup>®</sup>. Especialmente útiles y preferidos son los compuestos de aminas grasas que se describen a continuación. Estos tensioactivos de aminas grasas alcoxiladas se pueden utilizar por separado, o en combinaciones de ellas entre sí formando mezclas.

En las composiciones de la invención debe haber presente, necesariamente, al menos un tensioactivo deterivo, por lo general en una cantidad de al menos 0,01% en peso y, preferiblemente, la cantidad total de tensioactivos deterivos en las composiciones de la invención no es mayor de aproximadamente 20% en peso y, más preferiblemente, no es mayor de aproximadamente 15% en peso. De forma todavía más preferida, la cantidad total de tensioactivos deterivos presentes es de 0,05 hasta 7,5% en peso y, más preferiblemente, de 0,75 hasta 5% en peso.

Además de al menos un tensioactivo deterivo, las composiciones limpiadoras líquidas ácidas y espesadas comprenden, necesariamente, al menos un tensioactivo no iónico, un alcohol etoxilado de rango estrecho, que tiene dos puntos de turbidez, de acuerdo con la reivindicación 1. Este tensioactivo es un tensioactivo no iónico C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> de "distribución de rango estrecho", con aproximadamente 5,5 moles de etoxilación y un valor HLB de aproximadamente 12-12,4 que, adicionalmente cuando se dispersa o disuelve en agua a una concentración de 1%, exhibe dos puntos de turbidez, uno a 24-29°C y un segundo punto a 55-58°C. Un tensioactivo no iónico de estas características está disponible actualmente en el comercio como Berol<sup>®</sup> 266 (de Akzo-Nobel). Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que la inclusión de una cantidad incluso reducida, pero eficaz de este tensioactivo no iónico ofrece un recubrimiento mejorado de la superficie cuando las composiciones se aplican desde un envase, en especial desde un envase que se debe apretar, sobre una superficie dura vertical o inclinada, en comparación con composiciones similares que omiten este componente, pero que se aplican de manera idéntica. Aunque se admite que los etoxilatos de alcohol son generalmente bien conocidos como clase, los inventores han encontrado sorprendentemente que la inclusión del tensioactivo Berol<sup>®</sup> 266 actúa como un "super-humectante", en el sentido de que mejora la diseminación de la lámina de la composición durante su aplicación sobre la superficie interior curva de las tazas de inodoro, de modo que resulta posible reducir de manera sustancial la formación de regiones discretas que se extienden hacia abajo de dicha composición limpiadora, denominadas "dedos", que crean zonas o regiones entre dedos adyacentes en la superficie interior de la taza del inodoro. Este aspecto fue especialmente sorprendente, puesto que se observó que mientras se minimizó la formación de tales dedos, se registró, igualmente, que la velocidad de descenso vertical de la composición limpiadora no se aceleró de manera indeseable, en comparación con composiciones similares en las que se omitió el uso del tensioactivo Berol<sup>®</sup> 266. Esta característica ofrece un importante beneficio técnico, puesto que se logra un recubrimiento mejorado sin necesidad de volver a aplicar una cantidad adicional de la composición, ni ser precisa la intervención del usuario

para ayudar a distribuir de modo más uniforme la composición aplicada. Al mismo tiempo que la inclusión de dicho tensioactivo Berol® 266 pareció ayudar en la diseminación o distribución transversal de la composición a medida que desciende la lámina de composición limpiadora aplicada sobre la pared lateral de la taza del inodoro hacia el fondo del interior de la misma, se observó que la lámina rara vez se separó en una pluralidad de regiones o dedos discretos de la composición limpiadora, dejando regiones o zonas intermedias entre dichos dedos exentas de recubrimiento. De esta forma, el uso de tensioactivo Berol® 266 parece proporcionar el doble beneficio de (a) un recubrimiento mejorado y, en realizaciones preferidas, casi completo o total de la pared lateral interior de la lámina descendente de la composición limpiadora, con una formación mínima de dedos de la misma, y (b) ausencia de una pérdida perjudicial de viscosidad de la composición limpiadora, debida a la inclusión del tensioactivo Berol® 266.

Aun cuando no se ha dilucidado por completo el mecanismo de acción del tensioactivo Berol® 266 y su efecto sobre el comportamiento de flujo de las composiciones limpiadoras ácidas y espesadas para superficies duras de la invención, los resultados observados fueron sorprendentes e inesperados. Como mínimo, fue sorprendente que este tensioactivo de alcohol etoxilado de rango estrecho pudiera proporcionar este efecto, cuando otros tensioactivos de alcohol etoxilado no lo consiguen. Es sorprendente que un tensioactivo de alcohol etoxilado de rango estrecho pueda proporcionar una propiedad súper-humectante más propia de los fluorotensioactivos que, desde el punto de vista medioambiental, son más perjudiciales. Aunque no se pretende atenerse a la siguiente hipótesis, los presentes inventores creen que la adición del tensioactivo Berol® 266 puede haber provocado un descenso inesperadamente elevado de la tensión superficial de la composición, causando, al mismo tiempo, una escasa reducción de su viscosidad. Este efecto podría ser el responsable del mejor recubrimiento de la superficie con las composiciones, cuando éstas se aplican sobre superficies verticales o inclinadas.

Aun cuando el tensioactivo no iónico, un alcohol etoxilado de rango estrecho con dos puntos de turbidez, según la reivindicación 1, se puede incluir en cualquier cantidad que demuestre mejorar las características de flujo descendente de la lámina de la composición y minimizar la formación de dedos de la composición sobre una superficie vertical o inclinada, convenientemente este componente se encuentra presente en una cantidad de entre aproximadamente 0,0001 y 5% en peso, preferiblemente 0,01-3,5% en peso, basado sobre el peso total de la composición de la que forma parte. De manera alternativa, pero también preferiblemente, dicho tensioactivo no iónico provisto de dos puntos de turbidez está presente en una relación ponderal respectiva de dicho tensioactivo no iónico a la suma de todos los demás tensioactivos presentes en las composiciones líquidas de aproximadamente 1:3 o menor, preferiblemente 1:4 o menor, todavía más preferiblemente 1:5 o menor, todavía más preferiblemente 1:7 o menor, y aún más preferiblemente, de 1:8 o menor.

Las composiciones de la invención incluyen necesariamente uno o múltiples componentes espesantes que forman un sistema espesante. Los espesantes útiles en la presente invención para alcanzar esta viscosidad se seleccionan del grupo consistente en polímeros polisacáridos seleccionados de celulosa, alquil-celulosas, alcoxi-celulosas, hidroxialquil-celulosas, alquil-hidroxialquil-celulosas, carboxialquil-celulosas, carboxialquil-hidroxialquil-celulosas, polímeros polisacáridos de origen natural tales como goma xantana, goma guar, goma de garrofín, goma tragacanto o sus derivados, polímeros de policarboxilato, poliácridamidas, arcillas y mezclas de los mismos.

Los ejemplos de derivados de la celulosa incluyen metilcelulosa, etilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetil-hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropil-metilcelulosa, etil-hidroximetilcelulosa, y etil-hidroxietilcelulosa.

Los ejemplos de espesantes polímeros de policarboxilato tienen un peso molecular de aproximadamente 500.000 a aproximadamente 4.000.000, preferiblemente de aproximadamente 1.000.000 hasta aproximadamente 4.000.000, con una reticulación, preferiblemente, de aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 4%. Los polímeros de policarboxilato preferidos incluyen los polímeros de poliácridato, incluidos los que se comercializan bajo los nombres comerciales Carbopol®, Acrysol® ICS-1 y Sokalan®. Los polímeros preferidos son los poliácridatos. Para la formación de estos polímeros se pueden usar otros monómeros además del ácido acrílico, incluidos monómeros tales como etileno y propileno que actúan como diluyentes, y anhídrido maleico, que actúa como fuente de grupos carboxílicos adicionales.

El polímero de policarboxilato puede ser un espesante o estabilizador no asociativo, tal como un homopolímero o copolímero de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, o monómeros de anhídrido que contiene al menos un doble enlace activado olefínico de carbono a carbono y al menos un grupo carboxilo o una emulsión acrílica soluble en álcali, o un espesante o estabilizante asociativo tal como una emulsión acrílica soluble en álcali, hidrofólicamente modificada, o un polímero de polioliol no iónico hidrofólicamente modificado, es decir, un polímero uretano hidrofólicamente modificado, o combinaciones de los mismos. Los copolímeros constan, preferiblemente, de un monómero de ácido policarboxílico y un monómero hidrófobo. El ácido carboxílico preferido es el ácido acrílico. Preferiblemente, los homopolímeros y copolímeros están reticulados.

Los homopolímeros de ácido poliácrico son homopolímeros de monómeros carboxílicos insaturados y polimerizables tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido maleico y similares.

Los polímeros de ácido poliácrico hidrofólicamente modificados son polímeros que exhiben una gran porción hidrófila (la porción de ácido poliácrico) y una porción hidrófoba menor (que puede derivar de un éster acrilato de cadena larga de carbonos). Ésteres acrílicos de alquilo superior representativos son acrilato decílico, acrilato de laurilo,

## ES 2 320 819 T3

acrilato de estearilo, acrilato de behenilo y acrilato de melisilo, y los correspondientes metacrilatos. Es necesario entender que en la carga del monómero se puede usar más de un monómero carboxílico y más de un éster acrilato o éster o éter vinílico o estirénico. Los polímeros pueden estar dispersados en agua y neutralizados con una base para espesar la composición acuosa, formar un gel o emulsionar o suspender un producto. Ejemplos de polímeros poliacrílicos hidrofóbicamente modificados se comercializan como Carbopol® 1342 y 1382 y Pemulen® TR-1, TR-2, 1621, y 1622. Los polímeros que contienen grupos carboxilo se preparan a partir de monómeros que contienen al menos un grupo vinilo activado y un grupo carboxilo, e incluyen copolímeros de monómeros carboxílicos polimerizables con ésteres acrílicos, acrilamidas, acrilamidas alquiladas, olefinas, ésteres vinílicos, éteres vinílicos o estirénicos. Los polímeros que contienen grupos carboxilo tienen pesos moleculares mayores que aproximadamente 500 hasta valores de varios millardos o superiores, habitualmente mayores que aproximadamente 10.000 hasta 900.000 o mayores.

También son útiles los interpolímeros de monómeros hidrofóbicamente modificados y los tensioactivos de estabilización estérica que tienen al menos un resto hidrófilo y al menos un resto hidrófobo o un bloque lineal de configuración en peine aleatoria, o mezclas de los mismos. Ejemplos de estabilizadores estéricos que se pueden utilizar son Hypermer®, que es un polímero de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) (de ICI) y Pecosil®, que es un polímero de  $\omega$ -fosfato de metil-3-polietoxipropil siloxano (de Phoenix Chemical, Somerville, N.J.).

Los polímeros pueden estar reticulados de una manera conocida en la técnica mediante la inclusión, en la carga del monómero, de un reticulante apropiado en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta 4%, preferiblemente 0,2 hasta 1% en peso, basada en el peso combinado del monómero carboxílico y el o los comonómeros. El agente reticulante se selecciona de monómeros polimerizables que contienen un grupo vinilo polimerizable y al menos otro grupo polimerizable. La polimerización de los monómeros que contienen grupos carboxilo se lleva a cabo, normalmente, en un procedimiento de polimerización catalizada de radicales libres, habitualmente en diluyentes inertes, tal como se conoce en la técnica.

Otras composiciones polímeras de ácidos policarboxílicos que se pueden usar incluyen, por ejemplo, copolímeros reticulados de acrilatos, ácido (met)acrílico, anhídrido maleico y diversas combinaciones de los mismos. Los polímeros están disponibles en el comercio de Rheox Inc., Highstown, N.J. (tal como el polímero Rheolate® 5000), 3 V Sigma, Bergamo, Italia (tal como el polímero Stabelyn® 30, que es un copolímero de ácido acrílico/éster vinílico, o los polímeros Polygel® y Synthalen®, que son polímeros y copolímeros de ácido acrílico reticulados), Noveon (tal como Carbopol 674 (polímero de poliacrilato ligeramente reticulado), Carbopol 676 (polímero de poliacrilato altamente reticulado), espesante Carbopol EP-1, que es un espesante de la emulsión acrílica), o Rohm y Haas (tales como los espesantes Acrysol® ICS-1 y Aculyn® 22, que son emulsiones de polímeros acrílicos solubles en álcali, hidrofóbicamente modificados, y el espesante Aculyn® 44, que es un poliol no iónico modificado hidrofóbicamente). En general, se prefieren los polímeros Carbopol® y Pemulen®. La elección del polímero que se debe emplear dependerá de la reología deseada de la composición, y de la identidad de otros ingredientes de la composición.

Los espesantes de arcilla comprenden, por ejemplo, arcillas que forman coloides tales como, por ejemplo, de los tipos de esmectita y/o atapulgita. Los materiales de arcilla se pueden describir como arcillas de capa expansible, es decir, aluminosilicatos y silicatos de magnesio. El término "expansible" como se usa para describir las presentes arcillas se refiere a la capacidad de la estructura arcillosa en capas para hincharse, o expandirse, en contacto con el agua. Las arcillas expansibles usadas en este documento son los materiales clasificados geológicamente como esmectitas (o montmorillonita) y atapulgitas (o poligorsquitas).

Las esmectitas son arcillas de tres capas. Existen dos clases diferentes de arcillas de tipo esmectita. En la primera, en el enrejado de cristales de silicato hay óxido de aluminio presente; en la segunda clase de esmectitas, el enrejado de cristales de silicato presenta óxido de magnesio. Las fórmulas generales de estas esmectitas son  $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$  y  $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_2$ , para las arcillas de tipo óxido de aluminio y de magnesio, respectivamente. También se debe reconocer que el nivel de agua para la hidratación en las fórmulas anteriores puede variar con el procesamiento al que se ha sometido a la arcilla.

Las arcillas disponibles en el comercio incluyen, por ejemplo, montmorillonita, bentonita, volconscoíta, nontronita, beidelita, hectorita, saponita, sauconita y vermiculita. Las arcillas citadas están disponibles bajo diversos nombres comerciales, tales como Gelwhite GP, Gelwhite H, Mineral Colloid BP, y Laponite de Southern Clay Products, Inc., Texas; y Van Gel O de R. T. Vanderbilt. Gelwhite H-NF tiene un análisis químico típico de SiO<sub>2</sub> 66,5%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,7%; MgO 3,2%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,8%; CaO 2,2%; Na<sub>2</sub>O 3,3%; K<sub>2</sub>O 0,1%; TiO<sub>2</sub> 0,2%. Gelwhite L-NF tiene un análisis químico típico de SiO<sub>2</sub> 66,5%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,7%; MgO 3,2%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,8%; CaO 2,2%; Na<sub>2</sub>O 3,3%; K<sub>2</sub>O 0,1%; TiO<sub>2</sub> 0,2%. Gelwhite GP tiene un análisis químico típico de SiO<sub>2</sub> 66,5%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,7%; MgO 3,2%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,8%; CaO 2,2%; Na<sub>2</sub>O 3,3%; K<sub>2</sub>O 0,1%; TiO<sub>2</sub> 0,2%. Mineral Colloid BP tiene un análisis químico típico de SiO<sub>2</sub> 62,9%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17,1%; MgO 2,4%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,8%; CaO 0,7%; Na<sub>2</sub>O 2,1%; K<sub>2</sub>O 0,2%; TiO<sub>2</sub> 0,1%.

Un segundo material arcilloso expansible, útil en la presente invención, se clasifica geológicamente como atapulgita (poligorsquita). Las atapulgitas son arcillas ricas en magnesio, que tienen principios de superposición de elementos celulares unitarios tetrahédricos y octahédricos diferentes de las esmectitas. Un análisis típico de atapulgita da unos resultados de 55,02% de SiO<sub>2</sub>; 10,24% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,53% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10,45% de MgO; 0,47% de K<sub>2</sub>O; 9,73% de H<sub>2</sub>O eliminada a 150°C; 10,13% de H<sub>2</sub>O eliminada a temperaturas más elevadas. Al igual que las esmectitas, las atapulgitas también están disponibles en el comercio. Los espesantes arcillosos preferidos comprenden arcillas inorgánicas, que forman coloides de los tipos de esmectita y/o atapulgita.

## ES 2 320 819 T3

El componente espesante puede estar presente en una cantidad que demuestra ser eficaz para aumentar la viscosidad de las composiciones de la invención hasta un valor deseado, preferiblemente una viscosidad entre aproximadamente 0 y aproximadamente 15.000 cPs, preferiblemente una viscosidad de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 1200 cPs y, en especial de aproximadamente 80 hasta aproximadamente 500 cPs. La viscosidad de las composiciones se puede medir según técnicas conocidas, utilizando, por ejemplo, un viscosímetro Brookfield Tipo III, rotor n° 2, 20 rpm a temperatura ambiente (20°C). Aunque se entiende perfectamente que la cantidad de un componente espesante particular necesaria para obtener una viscosidad deseada puede variar en función de la naturaleza del componente espesante particular y los restantes constituyentes presentes en la composición, el componente espesante se encuentra presente, de forma conveniente, en una cantidad de 0,01-5% en peso.

Se debe destacar específicamente que se pueden usar uno o más tensioactivos como componente espesante y/o como sistema espesante. Cuando se utilizan estos últimos, dichos tensioactivos deben proporcionar simultáneamente el sistema tanto tensioactivo detergente como espesante, y en este caso no es necesaria la presencia de un tensioactivo detergente separado. Ejemplos de tensioactivos que pueden ofrecer acciones tanto limpiadoras como espesantes incluyen óxidos de amina, sarcosinatos así como compuestos de aminas grasas alcoxiladas.

Tal como se ha señalado anteriormente, las composiciones según la invención son de naturaleza acuosa en su mayor parte. El agua se agrega a los componentes mencionados más arriba con el fin de proporcionar hasta 100% en peso de la composición. De manera deseable, el agua proporciona al menos 60% en peso y en orden de preferencias crecientes, comprende al menos: 70% en peso, 75% en peso, 80% en peso, 82% en peso, 84% en peso, 86% en peso, 88% en peso, 90% en peso, 91% en peso, 92% en peso, 93% en peso, 94% en peso, 95% en peso, 96% en peso, y 97% en peso de agua, basado en el peso total de las composiciones líquidas de la invención de las que forma parte. El agua puede ser agua corriente, pero preferiblemente es agua destilada o "blanda", pero de forma especialmente preferida, es agua desionizada. Si el agua es del grifo, preferiblemente está sustancialmente exenta de cualquier impureza indeseable de tipo orgánico o inorgánico, en especial de sales minerales que se hallan presentes en las aguas duras.

Las composiciones de la invención pueden incluir también uno o múltiples componentes opcionales adicionales, tales como aditivos conocidos en la técnica, que pueden ser incluidos para ofrecer un beneficio técnico o estético a las composiciones. A modo de ejemplos no limitantes, dichos componentes pueden incluir: disolventes orgánicos, agentes blanqueadores u oxidantes, agentes colorantes, incluidas composiciones de tinción y pigmentación, fragancias (de origen natural o sintético), coadyuvantes de fragancia y/o solubilizadores de fragancias, agentes reguladores del pH, tampones de pH, sales, incluidas sales inorgánicas u orgánicas que pueden aportar electrolitos a las composiciones, componentes formadores de película, composiciones conservantes, así como otros aditivos conocidos en la técnica que no se detallan de manera particular en este documento. Los componentes descritos anteriormente incluyen composiciones conocidas en la técnica, incluidas las descritas en la obra de McCutcheon "Detergents and Emulsifiers", Edición Norteamericana, 1998; Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 4ª Edición, Vol. 23, pág. 478-541, cuyo contenido se incorpora a la presente memoria a modo de referencia.

Ejemplos de disolventes orgánicos que se puede incluir en las composiciones de la invención incluyen los que son al menos parcialmente miscibles con agua tales como alcoholes, éteres miscibles con agua (por ejemplo, dietil éter de dietilenglicol, dimetil éter de etilenglicol, dimetil éter de propilenglicol), éteres de glicol miscibles con agua (por ejemplo, monometil éter de propilenglicol, monoetil éter de propilenglicol, monopropil éter propilenglicol, monobutil éter de propilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, monopropil éter de dipropilenglicol, monobutil éter de dipropilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol), ésteres inferiores de monoalquil éteres de etilenglicol o propilenglicol (por ejemplo, acetato de monometil éter de propilenglicol), todos los cuales están disponibles comercialmente como tales en Union Carbide (Danbury, CT), Dow Chemical Co. (Midland, MI) o Hoechst (Alemania). Disolventes orgánicos volátiles adicionales, aptos para ser usados en la invención, son los disolventes hidrocarbonados, en especial los disolventes hidrocarbonados de cadena ramificada. Los disolventes hidrocarbonados pueden ser hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, y comprenden preferiblemente desde aproximadamente 12 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono. Se prefieren hidrocarburos saturados, ya que son hidrocarburos ramificados. Ejemplos no limitantes de algunos hidrocarburos lineales apropiados incluyen decano, dodecano, deceno, trideceno, y sus combinaciones. Ejemplos de hidrocarburos ramificados incluyen isoparafinas, ejemplos de las cuales incluyen isoparafinas disponibles en el comercio en ExxonMobil Corp. tales como ISOPAR H e ISOPAR K (isoparafinas-(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)), e ISOPAR L (isoparafinas-(C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub>)). Los hidrocarburos ramificados preferidos son isohexadecano, isododecano, 2,5-dimetil decano, isotetradecano, y sus combinaciones. También se pueden utilizar mezclas de varios disolventes orgánicos.

Opcionalmente, puede estar presente un componente blanqueador o un componente oxidante. Los componentes blanqueadores incluyen los seleccionados de sales de metales alcalino y alcalino-térreo de hipohalito, haloaminas, haloiminas, haloimidias y haloamidias. Se cree que todos estos producen, *in situ*, especies blanqueadoras hipohalosas. Se prefieren el hipoclorito y compuestos que producen hipoclorito en solución acuosa, aunque el hipobromito también resulta apropiado.

Los compuestos representativos que producen hipoclorito incluyen hipoclorito de sodio, potasio, litio y calcio, fosfato trisódico clorado dodecahidrato, dicloro-isocianurato de potasio y sodio, y ácido tricloro-cianúrico. Las fuentes orgánicas de blanqueo, adecuadas para ser usadas, incluyen N-bromo y N-cloro-imidas heterocíclicas tales como ácido tricloro-cianúrico y tribromo-cianúrico, ácido dibromo- y dicloro-cianúrico, y sus sales de potasio y sodio, suc-

cinimida N-bromada y N-clorada, malonimida, ftalimida y naftalimida. También son adecuadas las hidantoínas tales como dibromo- y dicloro-dimetilhidantoína, clorobromo-dimetil hidantoína, N-clorosulfamida (haloamida) y cloramina (haloamina). Se prefiere, en particular, el uso de hipoclorito sódico de la fórmula química NaOCl. El componente oxidante es, preferiblemente, un peroxihidrato u otro agente que libera peróxido de hidrógeno en solución acuosa. Estos materiales son conocidos en la técnica por sí mismos. Se debe entender que estos peroxihidratos comprenden peróxido de hidrógeno, así como cualquier material o compuesto que, en una composición acuosa, produzca peróxido de hidrógeno. Los ejemplos de estos materiales y compuestos incluyen, sin limitaciones: peróxidos de metales alcalinos, incluido peróxido sódico y peróxido de potasio, perboratos alcalinos monohidratos, perboratos de metal alcalino tetrahidratos, persulfato de metal alcalino, percarbonatos de metal alcalino, peroxihidratos de metal alcalino, y carbonatos de metal alcalino, especialmente cuando tales metales alcalinos son sodio o potasio. Además, resultan útiles diversos peroxihidratos y peroxihidratos orgánicos tales como peróxido de urea. De manera deseable, cuando se encuentra presente, el componente oxidante es peróxido de hidrógeno.

Cuando existe un agente oxidante, especialmente cuando se trata de peróxido de hidrógeno, puede ser conveniente incluir un estabilizador de peróxidos, que puede ser útil para mejorar la estabilidad a altas temperaturas del componente peróxido, así como de las composiciones. Este estabilizador de peróxidos puede ser uno o múltiples de los estabilizadores conocidos en la técnica, entre ellos, uno o múltiples fosfonatos, estannatos o pirofosfonatos orgánicos. Estabilizadores de peróxidos adicionales conocidos en la técnica incluyen el difosfonato de 1-hidroxi-1,1-etilideno, disponible en el comercio como Dequest® 2010, así como otros compuestos de fosfonatos similares.

De forma opcional, pero deseable en ciertos casos, las composiciones de la invención incluyen un componente de fragancia. Estas fragancias pueden ser de origen natural o sintético. Las materias primas de fragancia se pueden dividir en tres grupos principales: (1) aceites esenciales y productos aislados de dichos aceites; (2) productos de origen animal; y (3) productos químicos sintéticos. Por lo general, los perfumes son mezclas complejas de diversos compuestos orgánicos que incluyen, pero sin estar limitados a ellos, ciertos alcoholes, aldehídos, éteres, compuestos aromáticos y cantidades variables de aceites esenciales tales como de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 85% en peso, habitualmente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 70% en peso, en donde los aceites esenciales son en sí mismos compuestos odoríferos volátiles, y que actúan como coadyuvantes para la disolución de los restantes componentes de la composición de fragancia. Ejemplos de estas fragancias incluyen succinato de digeranilo, succinato de dinerilo, succinato de geranil-nerilo, fenilacetato de geranilo, fenilacetato de nerilo, laurato de geranilo, laurato de nerilo, maleato de di(b-citronelilo), maleato de dinoadol, maleato de difenoxianol, succinato de di(3,7-dimetil-1-octanilo), maleato de di(ciclohexil)etilo, succinato de difluoroalilo, adipato de di(feniletilo), 7-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,1,6,7-tetrametil naftaleno, metil-ionona, gamma-metil-ionona, metil-cedrilona, dihidrojasmonato de metilo, metil 1,6,10-trimetil-2,5,9-ciclododecatrien-1-il cetona, 7-acetil-,11,3,4,4,6-hexametil tetralina, 4-acetil-6-terc-butil-1,1-dimetil indano, para-hidroxi-fenil-butanona, benzofenona, metil beta-naftil cetona, 6-acetil-,11,2,3,3,5-hexametil indano, 5-acetil-3-isopropil-1,1,2,6-tetrametil indano, 1-dodecanal, 4-(4-hidroxi-4-metilfenilpentil)-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetil octanal, 10-undecen-1-al, isohexenil ciclohexil carboxaldehído, formil triciclodecano, productos de condensación de hidroxicitronelal y antranilato de metilo, productos de condensación de hidroxicitronelal e indol, productos de condensación de fenil-acetaldehído e indol, 2-metil-3-(para-terc-butilfenil)propionaldehído, etil vanilina, heliotropina, aldehído hexil-cinámico, aldehído amil-cinámico, 2-metil-2-(para-isopropilfenil)propionaldehído, cumarina, gamma-decalactona, ciclopentadecanolido, lactona del ácido 16-hidroxi-9-hexadecenoico, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-gamma-2-benzopirano, metil éter de beta-naftoilo, ambroxano, dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto[2,1b]furano, cedrol, 5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-3-metilpentan-2-ol, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol, alcohol de cariofileno, propionato de triciclodecenilo, acetato de triciclodecenilo, salicilato de bencilo, acetato de cedrilo, acetato de para-(terc-butil) ciclohexilo, aceites esenciales, resinoides, y resinas de una variedad de fuentes, incluidas, sin limitación, aceite de naranja, aceite de limón, pachulí, bálsamo de Perú, resinoide de Olibanum, estirax, resina labdanum, nutmeg, aceite de acacia, resina benzoína, cilantro, lavandina y lavanda, alcohol de feniletilo, terpineol, linalool, acetato de linalilo, geraniol, nerol, acetato de 2-(1,1-dimetiletil)ciclohexanol, acetato de bencilo, terpenos de naranja, eugenol, ftalato de dietilo, y combinaciones de los mismos. En la presente invención, la composición precisa de la fragancia carece de consecuencias particulares, con la condición de que pueda ser incluida eficazmente como componente de las composiciones y tenga una fragancia agradable. Las fragancias preferidas incluyen alcoholes terpénicos que son eficaces para conferir una esencia semejante a la del pino o una esencia de tipo cítrico, dependiendo de su origen y/o composición, así como el salicilato de metilo.

Las composiciones de fragancia suministradas por el proveedor se pueden agregar en forma de una composición acuosa o solvatada orgánicamente, y pueden incluir como hidrotopo o emulsionante un agente activo de superficie, típicamente un tensioactivo, en una cantidad reducida que, por lo general, no es superior a aproximadamente 1,5% en peso. Estas composiciones de fragancia son, con bastante frecuencia, mezclas patentadas de muchos compuestos específicos de fragancia diferentes. Sin embargo, una persona con cierta experiencia en la técnica, y por medio de experimentación rutinaria, puede determinar fácilmente si alguna composición de fragancia patentada es compatible con las composiciones de la presente invención.

Estas fragancias se pueden agregar de cualquier forma convencional, incorporándolas a una composición o mezclándolas con otros componentes utilizados para formar una composición, en cantidades que hayan demostrado ser útiles para potenciar y conferir las características de fragancia deseadas a la composición, y/o a las composiciones limpiadoras formadas a partir de las mismas.

## ES 2 320 819 T3

Otros agentes opcionales, pero cuya inclusión es conveniente, son uno o múltiples agentes colorantes, cuya utilidad es la de modificar el aspecto de las composiciones y reforzar su aspecto desde la perspectiva de un consumidor u otro usuario final. En las composiciones se pueden incorporar agentes colorantes conocidos, por ejemplo pigmentos y tinciones, incluidas las tinciones CI Direct y colorantes autorizados por FD&C, en cualquier cantidad eficaz para mejorar o conferir a las composiciones un aspecto o color deseado. Este o estos agentes colorantes se pueden agregar de manera convencional, es decir, incorporándolos a una composición o mezclándolos con otros componentes usados para formar una composición. A menudo, es deseable la inclusión de un agente colorante porque éste proporciona una mejor visibilidad de la composición y de su presencia en la superficie tratada. Típicamente, el o los múltiples agentes colorantes se hallan presentes en cantidades no superiores a aproximadamente 1,5% en peso y, de forma todavía más preferida, no están presentes en cantidades mayores de 1% en peso.

Las composiciones de la invención pueden incluir uno o múltiples agentes de ajuste del pH, o compuestos que confieren un grado de alcalinidad a las composiciones. Los agentes de ajuste del pH preferidos incluyen hidróxido de amonio, hidróxido sódico y ácido etilendiamina-tetra-acético tetrasódico ( $\text{Na}_4\text{EDTA}$ ). Cuando están incluidos, estos agentes de ajuste del pH están presentes típicamente en cantidades no mayores de aproximadamente 3% en peso.

También se puede incluir el uso de uno o múltiples agentes tamponantes del pH para mantener el pH de las composiciones de la invención. Aunque las composiciones de la invención no requieren, por lo general, una composición tamponante del pH, el uso de la misma puede proporcionar el beneficio del secuestro de iones en aguas duras. Ejemplos de estos compuestos tamponantes del pH y/o sistemas o composiciones tamponantes del pH son los fosfatos, polifosfatos, pirofosfatos, trifosfatos, tetrafosfatos, silicatos, metasilicatos, polisilicatos, carbonatos e hidróxidos de metal alcalino, y mezclas de los mismos. Determinadas sales tales como los fosfatos, carbonatos e hidróxidos de metales alcalino-térreos, pueden funcionar también como tampones. Puede ser apropiado también utilizar como tampones materiales tales como aluminosilicatos (zeolitas), boratos, aluminatos y ciertos materiales orgánicos tales como gluconatos, succinatos, maleatos, citratos y sus sales de metales alcalinos. Estos tampones mantienen los niveles de pH de las composiciones de la presente invención dentro de límites aceptables. Asimismo, se pueden usar otros materiales, que no se definen de manera particular en este documento.

Los ejemplos de sales que se pueden incluir en las composiciones comprenden sales de metales alcalinos y/o alcalino-térreos, por ejemplo, las basadas en boratos, bromuros, fluoruros, fosfatos, carbonatos, bicarbonatos, citratos, cloruros, sulfatos, acetatos y lactatos. La inclusión de una o múltiples de estas sales puede proporcionar electrolitos que pueden alterar la viscosidad de las composiciones en las que están presentes, especialmente cuando se utiliza un componente espesante basado en acrilato.

Las composiciones de la invención incluyen, preferiblemente, un componente formador de película en una cantidad eficaz. Se cree que el uso de un componente formador de película reduce el depósito de cal en las superficies duras tratadas; al mismo tiempo, se estima que la presencia de componentes formadores de película impide o retrasa la formación de cal a largo plazo sobre superficies duras, es decir, superficies de lavabos y aparatos sanitarios, gracias a la presencia de componentes formadores de película sobre ellas. Aunque se prefiere que el componente formador de película deposite una película generalmente continua sobre la superficie dura, se debe entender que, pese a que es necesaria la presencia de un componente formador de película en las composiciones de la presente invención, no se requiere que la capa o película formada sobre la superficie a partir del mismo sobre la superficie de un aparato sanitario, por ejemplo, la taza del inodoro, sea obligatoriamente uniforme en espesor ni que sea una película continua que recubra la superficie de forma ininterrumpida, aun cuando resulta preferible que sea así. Más bien, está previsto que los materiales formadores de película de utilidad en la presente invención no necesiten formar una película continua o uniforme, ya que sólo se requiere que los materiales formadores de película den lugar a un cierto grado de recubrimiento de la superficie dura sobre la que se aplican. Se debe entender que el potencial para formar la capa de película a partir de una composición formadora de película está influido por varios factores, entre los cuales se cuenta la naturaleza de la superficie dura tratada, la geometría y configuración de la superficie dura tratada, la dinámica de fluido del suministro y aplicación de la composición líquida de la invención sobre la superficie dura, así como la calidad del agua presente en el aparato sanitario.

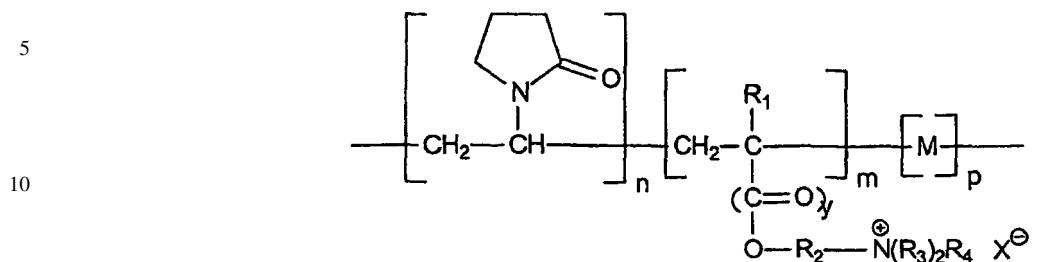
El polímero formador de película puede estar presente en cualquier cantidad que se estime eficaz para la formación de una película sobre una superficie dura tratada. Se entenderá que esta cantidad mínima variará ampliamente, dependiendo en parte del peso molecular del polímero formador de película usado en la formulación; sin embargo, resulta deseable que la cantidad presente sea como mínimo de aproximadamente 0,001% en peso. Más preferiblemente, el polímero formador de película comprende desde 0,001% en peso hasta 10% en peso de la composición de la que forma parte.

Ejemplos de materiales de utilidad en el componente formador de película incluyen polímeros formadores de película tales como:

65

## ES 2 320 819 T3

un polímero de la fórmula



15 en la que n representa desde 20 hasta 99 y, preferiblemente, desde 40 hasta 90% en moles, m representa desde 1 hasta 80 y, preferiblemente, desde 5 hasta 40% en moles; p representa 0 hasta 50 mol, (n+m+p=100); R<sub>1</sub> representa H o CH<sub>3</sub>; y representa 0 ó 1; R<sub>2</sub> representa -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- o C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> en donde x es 2 a 18; R<sub>3</sub> representa CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o t-butilo; R<sub>4</sub> representa CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o bencilo; X representa Cl, Br, I, 1/2 SO<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>; y M es un monómero de vinilo o vinilideno, copolimerizable con vinilpirrolidona, diferente del monómero identificado en [ ]<sub>m</sub>;

20 óxido de etileno soluble en agua;

polivinilpirrolidona;

25 polietilenglicol de alto peso molecular;

poliglucósido;

polivinilcaprolactama;

30 copolímero de vinilpirrolidona/acetato de vinilo;

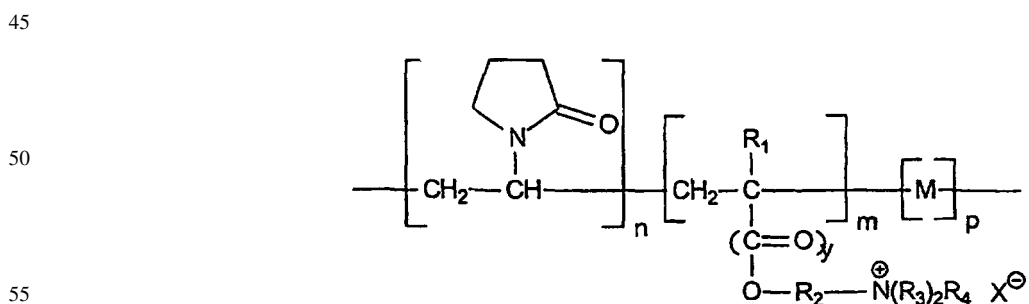
35 terpolímero de vinilpirrolidona/vinilcaprolactama/derivado de amonio, en especial en donde el monómero derivado de monómero tiene 6 a 12 átomos de carbono y se selecciona de dialilamino-alquil-metacrilamidas, haluros de dialquil-dialquenil amonio, y un metacrilato o acrilato de dialquilamino-alquilo;

alcohol de polivinilo; y

polímero de celulosa catiónica;

40 uno o más de los cuales puede estar presente en cantidades efectivas.

Un primer polímero formador de película considerado de utilidad en las presentes composiciones es el que tiene la fórmula



60 que se describe de forma más detallada en la Patente de Estados Unidos No. 4.445.521, Patente de Estados Unidos No. 4.165.367, Patente de Estados Unidos No. 4.223.009, Patente de Estados Unidos No. 3.954.960, así como en el documento GB 1.3 31.819.

65 La unidad monómera dentro de [ ]<sub>m</sub> es, por ejemplo, un acrilato o metacrilato de di-alquilo inferior-amino-alquilo o un derivado de éster de vinilo. Ejemplos de estos monómeros incluyen acrilato de dimetilamino-metilo, metacrilato de dimetilamino-metilo, acrilato de dietilamino-metilo, metacrilato de dietilamino-metilo, acrilato de dimetilamino-etilo, metacrilato de dimetilamino-etilo, acrilato de dimetilamino-butilo, metacrilato de dimetilamino-butilo, metacrilato de dimetilamino-amilo, metacrilato de dietilamino-amilo, acrilato de dimetilamino-hexilo, metacrilato de dietilamino-hexilo, acrilato de dimetilamino-octilo, metacrilato de dimetilamino-octilo, acrilato de dietilamino-octilo, metacrilato de dietilamino-octilo, metacrilato de dimetilamino-decilo, metacrilato de dimetilamino-dodecilo, acrilato de dietilamino-

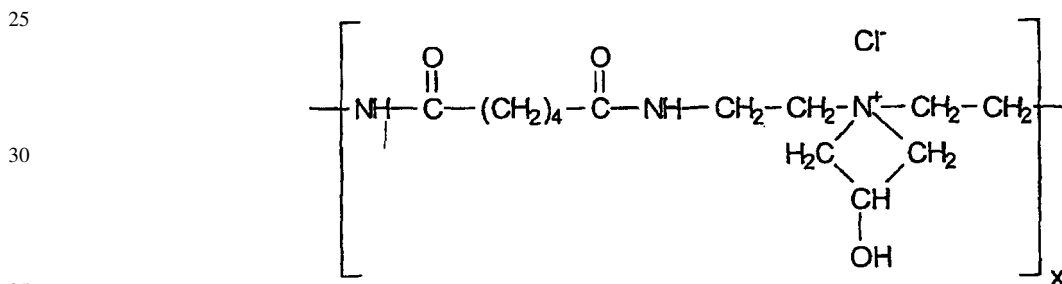
## ES 2 320 819 T3

laurilo, metacrilato de dietilamino-laurilo, acrilato de dimetilamino-estearilo, metacrilato de dimetilamino-estearilo, acrilato de dietilamino-estearilo, metacrilato de dietilamino-estearilo, metacrilato de di-t-butilamino-etilo, acrilato de di-t-butilamino-etilo, y dimetilamino vinil éter.

5 El monómero M, que puede ser opcional (p es hasta 50) puede comprender cualquier monómero convencional de vinilo copolimerizable con N-vinilpirrolidona. De esta forma, por ejemplo, monómeros de vinilo convencionales adecuados incluyen los alquil vinil éteres, por ejemplo, metil vinil éter, etil vinil éter, octil vinil éter, etc.; ácidos acrílico y metacrílico, y sus ésteres, por ejemplo, metacrilato, metacrilato de metilo, etc.; monómeros aromáticos de vinilo, por ejemplo, estireno, a-metil-estireno, etc.; acetato de vinilo; alcohol vinílico; cloruro de vinilideno; acrilonitrilo y derivados sustituidos del mismo; metacrilonitrilo y derivados sustituidos del mismo; acrilamida y metacrilamida, y derivados N-sustituidos de las mismas; cloruro de vinilo, ácido crotonico y sus ésteres; etc. Una vez más, se señala que el monómero de vinilo copolimerizable opcional puede comprender cualquier monómero de vinilo convencional, copolimerizable con N-vinilpirrolidona.

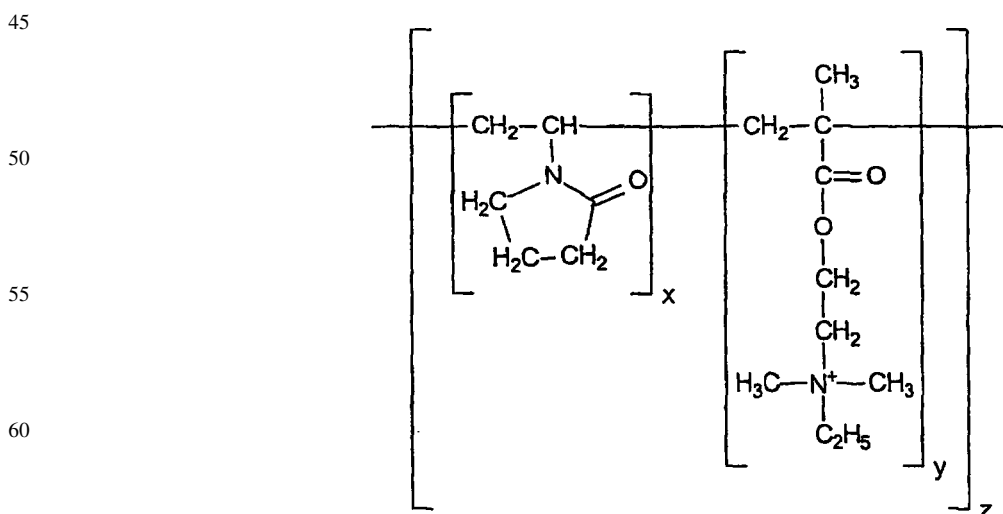
15 Los polímeros formadores de película de la presente invención se proporcionan, generalmente, como una mezcla de grado técnico que incluye el polímero disperso en un vehículo acuoso o acuoso/alcohólico. Éstos incluyen materiales actualmente disponibles en el comercio, y comprenden copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidona y metacrilato de dimetilamino-etilo comercializados como copolímeros Gafquat® (de ISP Corp., Wayne, NJ), disponibles en una variedad de pesos moleculares.

20 Ejemplos adicionales útiles de los polímeros formadores de película de la presente invención incluyen copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidona y metacrilato de dimetilamino-etilo descritos en la Patente de EE.UU. No. 4.080.310, asignada a Ng; estos copolímeros cuaternizados incluyen los de la fórmula general:



en la que "x" es aproximadamente 40 a 60. Ejemplos útiles adicionales de copolímeros incluyen copolímeros de vinilpirrolidona y metacrilato de dimetilamino-etilo cuaternizados con sulfato de dietilo (disponible como Gafquat® 755, de, ISP Corp., Wayne, NJ).

40 Un polímero formador de película especialmente útil según la invención es un copolímero cuaternizado de polivinilpirrolidona/metacrilato de dimetilamino-etilo, disponible en el comercio como Gafquat® 734, que de acuerdo con la descripción de su fabricante es:



65 en donde x, y y z son al menos 1 y tienen valores seleccionados de manera que el peso molecular total del copolímero cuaternizado de polivinilpirrolidona/metacrilato de dimetilamino-etilo es de al menos 10.000, de manera más deseable tienen un peso molecular medio de 50.000 y, de forma especialmente deseable, exhibe un peso molecular medio de 100.000. Otro copolímero cuaternizado útil, pero menos preferido, de polivinilpirrolidona/metacrilato de dimeti-

## ES 2 320 819 T3

lamino-etilo está disponible como Gafquat<sup>®</sup> 755N, que es similar al material Gafquat<sup>®</sup> 734 descrito anteriormente, pero que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1.000.000. Estos materiales se denominan, en ocasiones "Polyquaternium-11".

5 Los óxidos de polietileno de utilidad en las composiciones según la invención se pueden representar por la estructura siguiente:



10 donde:

x tiene un valor de aproximadamente 2000 hasta aproximadamente 180,000, ambos incluidos.

15 De manera deseable, estos óxidos de polietileno se pueden distinguir, adicionalmente, como resinas solubles en agua, con un peso molecular dentro del intervalo de aproximadamente 100.000 hasta aproximadamente 8.000.000. A temperatura ambiente (20°C) son sólidos. Especialmente útiles como óxidos de polietileno hidrosolubles, formadores de película en las composiciones de la invención son las resinas hidrosolubles POLYOX (de Union Carbide Corp., Danbury CT).

20 Considerados, adicionalmente, útiles en lugar de, o en combinación con estos óxidos de polietileno son los óxidos de polipropileno, u óxidos de polietileno-óxidos de polipropileno mezclados, que tienen pesos moleculares mayores que aproximadamente 50.000 y que, si se encuentran presentes, tienen pesos moleculares deseables dentro del intervalo de aproximadamente 100.000 hasta aproximadamente 8.000.000. Según realizaciones especialmente deseables de la invención, el componente formador de película de la presente invención es únicamente un óxido de polietileno hidrosoluble.

25 Los polímeros de polivinilpirrolidona útiles en las presentes composiciones de la invención muestran un peso molecular de al menos aproximadamente 5.000, con un peso molecular preferido desde aproximadamente 6.000-3.000.000.

30 La polivinilpirrolidona se suministra, por lo general, como una mezcla de grado técnico de polímeros de polivinilpirrolidona dentro de los intervalos de peso molecular aproximados. Ejemplos de polímeros de polivinilpirrolidona útiles están disponibles entre los materiales de la línea PVP (de ISP Corp.), que incluyen la polivinilpirrolidona PVP K 15 que se describe como poseedora de un peso molecular dentro del intervalo de 6.000-15.000; la polivinilpirrolidona PVP-K 30, con un peso molecular dentro del intervalo de 40.000-80.000; la polivinilpirrolidona PVP-K 60, con un peso molecular dentro del intervalo de 240.000-450.000; la polivinilpirrolidona PVP-K 90, con un peso molecular dentro del intervalo de 900.000-1.500.000; la polivinilpirrolidona PVP-K 120, con un peso molecular dentro del intervalo de 2.000.000-3.000.000; Ejemplos de polivinilpirrolidonas preferidas adicionales se describen en los Ejemplos.

35 Otros proveedores de polivinilpirrolidona incluyen AUChem Industries Inc, Gainesville, FL, Kraft Chemical Co., Melrose Park, IL, Alfa Aesar, una compañía de Johnson Matthey, Ward Hill, MA, y Monomer-Polymer & Dajac Labs Inc., Feasterville, PA.

40 Los polímeros de polietilenglicol de alto peso molecular útiles en las presentes composiciones de la invención exhiben un peso molecular de al menos aproximadamente 100, preferiblemente muestran un peso molecular dentro del intervalo de aproximadamente 100 hasta aproximadamente 10.000 pero, de forma especialmente preferida, un peso molecular dentro del intervalo de aproximadamente 2000 hasta aproximadamente 10.000.

45 Polietilenglicoles de alto peso molecular especialmente útiles están disponibles bajo el nombre comercial CARBOWAX<sup>®</sup> (de Union Carbide Corp.). Otros proveedores de polietilenglicoles de alto peso molecular incluyen Ashland Chemical Co., BASF Corp., Norman, Fox & Co., y Shearwater Polymers, Inc.

50 Los ejemplos de poliglicósidos incluyen monoglicósidos y poliglicósidos de alquilo, que se preparan, generalmente, haciendo reaccionar un monosacárido, o un compuesto hidrolizable hasta monosacárido, con un alcohol tal como un alcohol graso en un medio ácido.

55 Ejemplos de glucósidos que se pueden utilizar incluyen tensioactivos de alquilpoliglicósidos que se pueden representar por la siguiente fórmula I:



60 en la que:

65 R es un radical orgánico monovalente que contiene desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono;

## ES 2 320 819 T3

R' es un radical hidrocarbonado divalente que contiene desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, en especial los radicales etilo y propilo;

Z es un residuo sacárido que tiene desde 4 hasta 8, en especial aproximadamente 5-6 átomos de carbono;

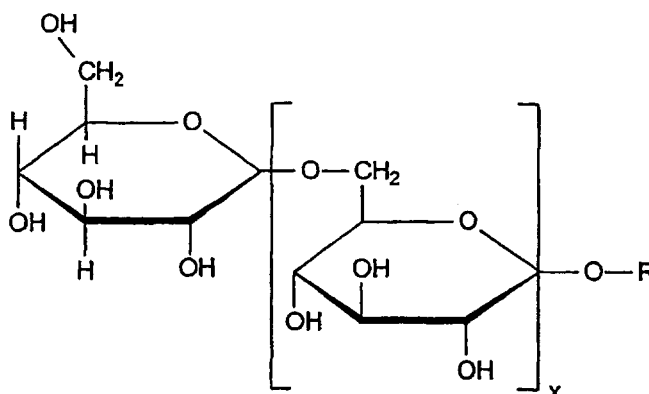
O es un átomo de oxígeno;

x es un número que tiene un valor promedio desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 12; e

y es un número que tiene un valor promedio desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 6;

A modo de ejemplos no limitantes, los alquilpoliglicósidos de utilidad incluyen GLUCOPON<sup>®</sup> 225, descrito como un alquilpoliglicósido en el que el grupo alquilo contiene 8 a 10 átomos de carbono; APG<sup>®</sup> 325 and APG<sup>®</sup> 300, descritos, cada uno de ellos, como un alquilpoliglicósido en el que el grupo alquilo contiene 9 a 11 átomos de carbono, pero que tienen diferentes grados promedios de polimerización; GLUCOPON<sup>®</sup> 625 y GLUCOPON<sup>®</sup> 600, descritos, cada uno de ellos, como un alquilpoliglicósido en el que los grupos alquilo contienen 12 a 16 átomos de carbono, pero con grados promedios de polimerización diferentes; PLANTAREN<sup>®</sup> 2000, que se describe como un alquil-(C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)-poliglicósido; PLANTAREN<sup>®</sup>, un alquil-(C<sub>12-16</sub>)-poliglicósido; PLANTAREN<sup>®</sup> 1200, que se describe como un alquil-(C<sub>12-16</sub>)-poliglicósido. Cada uno de estos materiales se encuentra actualmente disponible en el comercio a través de la compañía Cognis. Ejemplos adicionales incluyen composiciones tensioactivas de alquilpoliglicósidos compuestas por mezclas de compuestos de la fórmula anteriormente mencionada, en la que Z representa un resto derivado de un sacárido reductor que contiene 5 ó 6 átomos de carbono; a es cero; b es un número desde 1,8 hasta 3; y R es un radical alquilo que tiene desde 8 hasta 20 átomos de carbono.

El compuesto de alquilpoliglicósido más preferido exhibe la estructura:



en la que:

R es un grupo alquilo, preferiblemente un alquilo de cadena lineal que comprende grupos alquilo C<sub>8</sub> hasta C<sub>16</sub>;

x es un valor entero de 0-3, ambos incluidos.

Los ejemplos de compuestos de alquilpoliglicósidos según la estructura anteriormente mencionada incluyen: en donde R está compuesto sustancialmente por cadenas alquilo C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub>, que dan un valor promedio de aproximadamente 9,1 grupos alquilo por molécula (GLUCOPON 220 UP, GLUCOPON 225 DK); en donde R está compuesto por cadenas alquilo C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub>, que dan un valor promedio de aproximadamente 10,3 grupos alquilo por molécula (GLUCOPON 425N); en donde R está compuesto sustancialmente por cadenas alquilo C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub>, que dan un valor promedio de aproximadamente 12,8 grupos alquilo por molécula (GLUCOPON 600 UP, GLUCOPON 625 CSUP, y GLUCOPON 625 FE, todos ellos suministrados por Cognis). También resulta útil el compuesto de alquilpoliglicósido TRITON CG-110 (Union Carbide Corp. subsidiaria de Dow Chemical). Ejemplos adicionales de alquilpoliglicósidos disponibles en el comercio, como los que se han descrito anteriormente, incluyen, por ejemplo, GLUCOPON 325N, que se describe como un alquil-(C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>)-poliglicósido al 50%, designado también a menudo como D-glucopiranosido (de Cognis). Los compuestos de alquilpoliglicósidos especialmente preferidos son los que se ilustran en los Ejemplos.

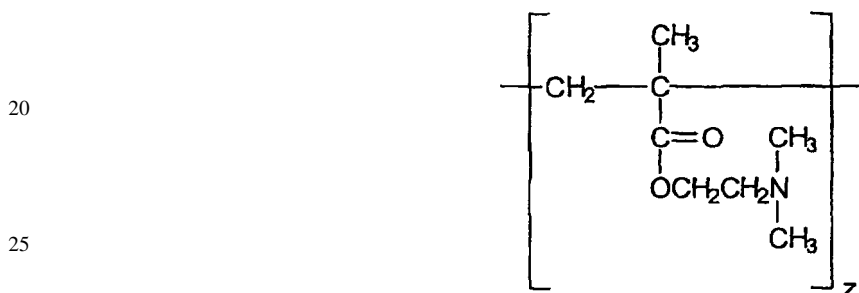


## ES 2 320 819 T3

y monómeros de vinilcaprolactama que se pueden representar por la siguiente fórmula estructural:



y monómeros de metacrilato de dimetilamino-etilo que se pueden representar por la siguiente fórmula estructural:



30 Los ejemplos de terpolímeros de vinilpirrolidona/vinilcaprolactama/derivado de amonio, en los que el monómero derivado de amonio tiene 6 a 12 átomos de carbono y se seleccionan de dialilamino alquil metacrilamidas, haluros de dialquil-dialquenil-amonio y un metacrilato o acrilato de dialquilamino-alquilo, que encuentran aplicación en las composiciones de la presente invención, incluyen los comercializados bajo el nombre comercial ADVANTAGE® (de ISP), así como GAFFIX® (de ISP Corp). Estos terpolímeros se forman, habitualmente, por una reacción de polimerización de radicales libres para producir terpolímeros de vinilpirrolidona/vinilcapro-lactama/derivado de amonio lineal aleatorio. Los terpolímeros de vinilpirrolidona/ vinilcaprolactama/derivado de amonio útiles en la presente invención comprenden, preferiblemente, 17-32% en peso de vinilpirrolidona; 65-80% en peso de vinilcaprolactama; 3-6% en peso de derivado de amonio y 0-5% en peso de monómeros de metacrilato de estearilo. Los polímeros pueden estar presentes en la forma de una estructura aleatoria, en bloque o alternante, con pesos moleculares promedios en número dentro del intervalo entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 700.000; preferiblemente entre aproximadamente 25.000 y aproximadamente 500.000. El monómero de derivado de amonio tiene, preferiblemente, desde 6 hasta 12 átomos de carbono, y se selecciona del grupo consistente en dialquilamino-alquil metacrilamida, haluro de dialquil dialquenil amonio y a metacrilato o acrilato de dialquilamino-alquilo. Los ejemplos de monómero de derivado de amonio incluyen, por ejemplo, dimetilamino-propil metacrilamida, cloruro de dimetil-dialil-amonio, y metacrilato de dimetilamino-etilo (DMAEMA). Estos terpolímeros aparecen descritos con más detalle en la Patente de Estados Unidos No. 4.521.404 concedida a GAF.

50 Ejemplos de alcoholes polivinílicos formadores de película, que encuentran aplicación en las composiciones de la presente invención, incluyen los comercializados bajo el nombre comercial Airvol® (Air Products Inc., Allentown PA). Estos incluye: Airvol® 125, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "súper-hidrolizado", con un grado de hidrólisis de al menos 99,3%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 28-32 cps; Airvol® 165, y Airvol® 165S, clasificados, cada uno de ellos, como polímeros de alcohol polivinílico "súper-hidrolizados", con un grado de hidrólisis de al menos 99,3%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 62-72 cps; Airvol® 103, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "completamente hidrolizado", con un grado de hidrólisis de 98,0-98,8%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 3,5-4,5 cps; Airvol® 305, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "completamente hidrolizado", con un grado de hidrólisis de 98,0-98,8%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 4,5-4,5 cps; Airvol® 107, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "completamente hidrolizado", con un grado de hidrólisis de 98,0-98,8%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 5,5-6,6 cps; Airvol® 321, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "completamente hidrolizado", con un grado de hidrólisis de 98,0-98,8%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 16,5-20,5 cps; Airvol® 325, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "completamente hidrolizado", con un grado de hidrólisis de 98,0-98,8%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 28-32 cps; y Airvol® 350, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "completamente hidrolizado", con un grado de hidrólisis de 98,0-98,8%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 62-72 cps; Airvol425, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "hidrolizado en grado intermedio", con un grado de hidrólisis de 95,5-96,5%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 27-31 cps; Airvol® 502, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "parcialmente hidrolizado", con un grado de hidrólisis de 87,0-89,0%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 3,0-3,7cps; Airvol® 203, y Airvol® 203S,

## ES 2 320 819 T3

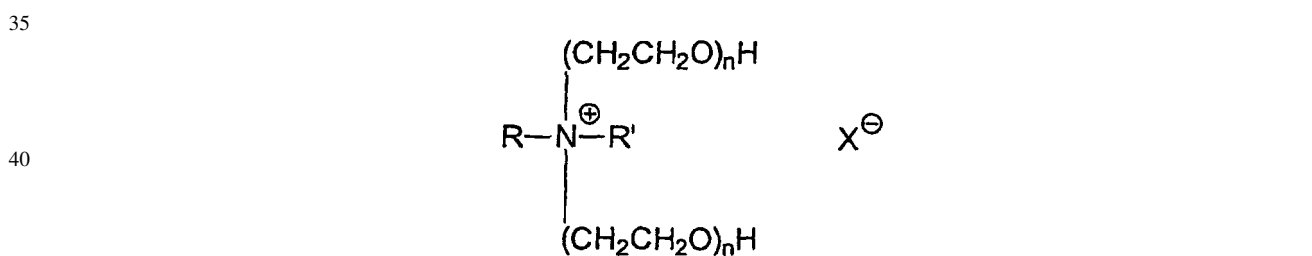
clasificados, cada uno de ellos, como polímeros de alcohol polivinílico "parcialmente hidrolizados", con un grado de hidrólisis desde 87,0-89,0%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 3.5-4.5 cps; Airvol® 205, y Airvol® 205S, clasificados, cada uno de ellos, como polímeros de alcohol polivinílico "parcialmente hidrolizados", con un grado de hidrólisis desde 87,0-89,0%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 5.2-6,2 cps; Airvol® 523, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "parcialmente hidrolizado", con un grado de hidrólisis de 87,0-89,0%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 23-27cps; y Airvol® 540, clasificado como un polímero de alcohol polivinílico "parcialmente hidrolizado", con un grado de hidrólisis de 87,0-89,0%, y una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 45-55 cps.

Son especialmente preferidos los polímeros de alcohol polivinílico que muestran un grado de hidrólisis dentro del intervalo de 87%-89% y que, de manera deseable, exhiben también una viscosidad de una solución al 4% en agua a 20°C de 3,0-100,0 cps.

En la Patente de EE.UU. No. 5.830.438, los ejemplos de polímeros de celulosa catiónica que son de utilidad en las composiciones de la presente invención se describen como un copolímero de celulosa o de un derivado de celulosa injertado con un monómero soluble en agua en forma de una sal de amonio cuaternario, por ejemplo, haluro (por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro), sulfato y sulfonato. Estos polímeros se describen en la Patente de EE.UU. No. 4.131.576 concedida a National Starch & Chemical Company, cuyos contenidos son hidroxietil- e hidroxipropilcelulosas injertadas con una sal de metacrililoetiltrimetil amonio, metacrilamidopropiltrimetil amonio, o dialquildialil amonio, en donde cada alquilo tiene al menos un átomo de carbono y en donde el número de átomos de carbono es tal que el material es soluble en agua, preferiblemente desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, más preferiblemente desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo y similares. Los materiales preferidos se pueden adquirir, por ejemplo, bajo las marcas comerciales "Celquat L'200" y "Celquat H 100", de National Starch & Chemical Company.

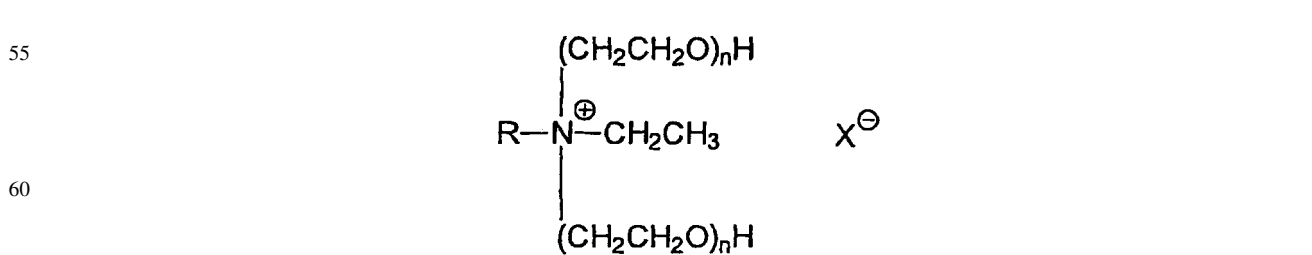
Los polímeros de celulosa catiónica son generalmente conocidos en sí mismos. Los ejemplos de polímeros de celulosa catiónica que son útiles en las composiciones de la presente invención muestran, por lo general una viscosidad de aproximadamente 1.000 cps (tomada de la especificación de producto de Celquat H-100; medida como sólidos al 2% en agua, usando un Viscosímetro Brookfield RVF, rotor n° 2, a 20 rpm y 21°C).

Una clase preferida de materiales que son aplicables en el componente formador de película es la de los polímeros de celulosa catiónica formadores de película, compuestos grasos de amonio cuaternario especialmente aptos para la formación de películas que, por lo general, exhiben la estructura siguiente:



en donde R es una cadena de alquilo graso, por ejemplo, una cadena de alquilo-(C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>) tal como sebo, coco, estearilo, etc., R' es un grupo alquilo o alquileno-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) inferior, en donde la suma de ambas n es de entre 12-48, y X es un contraión formador de sal que hace que el compuesto sea soluble o dispersable en agua, por ejemplo, un álcali, un metal alcalino-térreo, amonio, metosulfato, así como sulfatos de alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

Un compuesto de amonio cuaternario graso formador de película especialmente preferido se puede representar por la estructura siguiente:



en donde R es una cadena alquilo grasa, por ejemplo, una cadena alquilo-(C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>) tal como sebo, coco, estearilo, etc., en donde la suma de ambas "n" es de entre 12-48, y preferiblemente el valor de cada n es el mismo que el de la otra, y X es un contraión formador de sal tal como un álcali, un metal alcalino-térreo, amonio, metosulfato, pero

## ES 2 320 819 T3

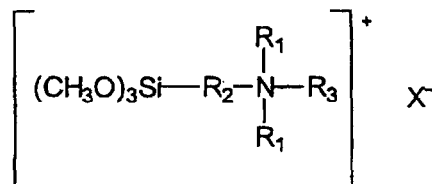
preferiblemente es un sulfato de alquilo tal como sulfato de etilo, pero en especial sulfato de dietilo. Un ejemplo preferido de un material disponible en el comercio, y que se puede utilizar de manera conveniente, es CRODAQUAT TES (de Croda Inc., Parsippany, NJ) descrito como etosulfato de polioxi-etilen-(16)-sebo etilamonio. Otro material preferido, disponible en el comercio, es CRODAQUAT 1207 (de Croda Inc.), así como los materiales comercializados como ARQUAD T-50 (de Akzo Nobel).

En ciertas realizaciones especialmente preferidas, es necesaria la presencia de un compuesto de amonio cuaternario graso formador de película. Aunque los compuestos de amonio cuaternario grasos, formadores de película, pueden estar presentes en cualquier cantidad efectiva, es deseable que lo estén en cantidades de 0,01-10% en peso, más deseable de 0, 1-5% en peso, basado en el peso total de la composición de la invención.

Una clase adicional de materiales formadores de película especialmente útiles incluye los compuestos de organosilicona con amonio cuaternario, formadores de película. Dichos compuestos pueden también presentar una actividad antimicrobiana, especialmente sobre superficies duras, que puede complementar el efecto de los compuestos tensioactivos de amonio cuaternario que tienen propiedades germicidas.

Los ejemplos específicos de sales de organosilicona con amonio cuaternario que se pueden usar en las composiciones de esta invención incluyen los derivados de organosilicona de las siguientes sales de amonio: cloruro de diisobutilcresoxietil-dimetilbencilamonio, cloruro de diisobutilfenoxietoxietil-dimetilbencilamonio, cloruro de miristil-dimetilbencilamonio, cloruro de miristilpicolinio, cloruro de N-etilmorfolinio, bromuro de laurilisoquinolinio, cloruro de alquilimidazolinio, cloruro de benzalconio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de coco-dimetilbencilamonio, cloruro de estearil-dimetilbencilamonio, cloruro de alquil-dimetilbencilamonio, cloruro de alquil-dietilbencilamonio, bromuro de alquil-dimetilbencilamonio, cloruro de diisobutilfenoxietoxietil-trimetilamonio, cloruro de diisobutilfenoxietoxietil-dimetilalquilamonio, cloruro de metil-dodecilbencil-trimetilamonio, bromuro de cetil-trimetilamonio, bromuro de octadecil-dimetiletilamonio, bromuro de cetil-dimetiletilamonio, bromuro de octadec-9-enil-dimetiletilamonio, cloruro de dioctildimetilamonio, cloruro de dodecil-trimetilamonio, cloruro de octadecil-trimetilamonio, bromuro de octadecil-trimetilamonio, yoduro de hexadecil-trimetilamonio, fluoruro de octil-trimetilamonio y sus mezclas. Otras sales dispersables en agua, tales como los acetatos, sulfatos, nitratos y fosfatos, son eficaces en lugar de los halogenuros, pero se prefieren los cloruros y bromuros. El grupo silicona está sustituido preferiblemente por éteres de alquilo. Los éteres de alquilo preferidos son éteres de cadena carbonada corta, tales como los sustituyentes etoxi y metoxi.

Ejemplos todavía adicionales de compuestos de organosilicona con amonio cuaternario, formadores de película especialmente preferidos, que son de utilidad en las composiciones de la presente invención, incluyen los que se pueden representar mediante la estructura siguiente:



en la que:

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente entre sí, grupos alquilo o alquilenos de cadena corta, preferiblemente grupos alquilo o alquilenos-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>);

R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo-(C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>); y

X representa una contraión formador de sal, especialmente un halógeno.

Los sustituyentes alquilo de cadena corta preferidos para R<sub>1</sub> son el metilo y el etilo, los sustituyentes alquilo de cadena corta preferidos para R<sub>2</sub> son uniones de cadena lineal de grupos metileno que consisten en 1 a 4 miembros, los sustituyentes R<sub>3</sub> preferidos son enlaces de cadena lineal de grupos metileno que consisten en 11 a 22 miembros, y los halógenos preferidos para X son el cloruro y el bromuro.

Un ejemplo de compuesto de organosilicona con amonio cuaternario, formador de película, especialmente preferido y disponible en el comercio, de utilidad en las composiciones de la invención, es AEM<sup>®</sup> 5772 o AEM<sup>®</sup> 5700 (de Aegis Environmental Co., Midland, MI). Estos dos materiales se describen como cloruro de 3-(trimetoxisilil)propil-octadecil-dimetil amonio, AEM<sup>®</sup> 5700 y se comercializan como una solución activa al 72% en peso del compuesto en una mezcla de agua/metanol, en tanto que AEM<sup>®</sup> 5772 se comercializa como una solución activa al 72% en peso del compuesto en una mezcla de agua/metanol. Aunque el compuesto de organosilicona con amonio cuaternario formador de película puede estar presente en cualquier cantidad eficaz, convenientemente está presente en cantidades de 0,01-5% en peso, más convenientemente de 0,05-2,5% en peso, con respecto al peso total de las composiciones de la invención.

## ES 2 320 819 T3

Un material adicional que se considera de utilidad en las composiciones de la presente invención incluye materiales comercializados actualmente bajo el nombre comercial VIVIPRINT, por ejemplo, VIVIPRINT 131, que se describe el polímero de 2-propenamida, N-[3-(dimetilamino)propil]-2-metilo con hidrocloreto de 1-etil-2-pirrolidona.

5 Evidentemente, se considera la posibilidad de utilizar una combinación o mezcla de dos o múltiples compuestos diferentes para proporcionar el componente formador de película de las composiciones de la invención.

Además de los materiales formadores de película descritos en la sección inmediatamente anterior, se consideran de utilidad e incluidos dentro del alcance de la presente invención, otros materiales formadores de película que son compatibles con el resto de los componentes presentes en una composición de la invención.

También se pueden agregar a las formulaciones según la invención cantidades menores de conservantes que no incluyen un componente desinfectante. Se pueden utilizar composiciones conocidas en la técnica. Los ejemplos de estos compuestos conservantes incluyen los que están disponibles actualmente en el comercio bajo los nombres comerciales Kathon<sup>®</sup> CG/ICP (Rohm & Haas, Philadelphia Pa.), Suttocide<sup>®</sup> A (Sutton Labs, Chatham N.J.), así como Midtect<sup>®</sup> TFP (Tri-K Co., Emerson, N.J.). Estos conservantes se agregan, por lo general, en cantidades menores, es decir, cantidades de aproximadamente 0,5% en peso de la composición total, más generalmente, una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso y menor y, preferiblemente, presentes en cantidades de aproximadamente 0,05% en peso y menores. De forma típica, estos componentes conservantes no son necesario en las composiciones de la invención debido a su pH ácido.

La composición proporcionada según la invención se puede suministrar, de manera conveniente, como un producto listo para usar en un envase nebulizador operado manualmente, o en un envase dispensador de tipo deformable que se debe apretar. Con respecto al primero de ellos, son conocidos en la técnica y comprenden, típicamente, un frasco o botella apto para contener una cantidad de la composición líquida de la invención, que se puede aplicar por medio de una bomba nebulizadora activada manualmente, en tanto que en el segundo caso se trata de un envase también conocido en la técnica y comprende, típicamente, una botella deformable, típicamente formada por un polímero sintético tal como una poliolefina (por ejemplo, polietileno, polipropileno, etc.) o un tereftalato de polialquileno, a partir de la que se expulsa la composición líquida, típicamente a través de una boquilla, cuando el usuario aprieta el envase deformable. Este último ofrece un sistema de suministro de bajo coste y es especialmente preferido.

En todavía una realización adicional, las composiciones según la invención pueden estar formuladas de modo que sean útiles en combinación con un producto de tipo "aerosol", en el que se les aplica desde un envase presurizado de aerosol. Si las composiciones de la invención se usan con un envase de tipo aerosol, es preferible utilizar envases de aerosol resistentes a la corrosión tales como envases de aerosol recubiertos o provistos de un revestimiento. Se les prefiere porque se sabe que son resistentes a los efectos de formulaciones ácidas. Pueden utilizarse propelentes conocidos en la técnica tales como propelentes líquidos así como propelentes en forma no líquida, es decir, gases presurizados que incluyen dióxido de carbono, aire, nitrógeno, hidrocarburos y otros.

Aunque se prevé el uso de la presente invención en los tipos de formas líquidas descritas, no hay nada en esta especificación que limite el uso de la composición según la invención con una cantidad adicional de agua, para formar una solución limpiadora a partir de la misma. En una solución limpiadora diluida como la propuesta, cuanto mayor sea la proporción de agua agregada para formar dicha solución limpiadora, mayor puede ser la reducción de la velocidad y/o eficacia de la solución limpiadora formada de este modo en la limpieza de una superficie dura, así como la reducción de su eficacia desinfectante. En consecuencia, pueden ser necesarios tiempos más prolongados de residencia sobre la mancha para lograr su reblandecimiento y/o el uso de cantidades mayores. Por el contrario, nada en la especificación debe entenderse que limita la formación de una composición limpiadora "súper-concentrada", basada en la composición descrita anteriormente. Una composición súper-concentrada de este tipo es, esencialmente, la misma composición que se ha descrito anteriormente, con la excepción de que incluye una menor cantidad de agua.

Aun cuando las composiciones limpiadoras exhiben su máximo beneficio durante su uso en forma no diluida, es decir, su forma descrita anteriormente, también es posible diluirlas para generar una composición limpiadora a partir de las mismas. Estas composiciones limpiadoras se pueden preparar fácilmente por parte del consumidor u otro usuario final, diluyendo cantidades medidas de las composiciones en cantidades adicionales de agua en determinadas relaciones ponderales de composición a agua y, opcionalmente, agitándola para garantizar una distribución uniforme de la composición en el agua. Las composiciones acuosas según la invención se pueden utilizar sin dilución adicional, pero también pueden ser usadas con una dilución acuosa adicional, es decir, en concentraciones de la composición en agua de aproximadamente 1:0 hasta diluciones extremadamente diluidas de aproximadamente 1:10.000, pero resulta preferible usarlas en una relación ponderal o de volumen de aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 1:100. Por lo general, cabe esperar mejores resultados y más rápida eliminación con diluciones relativamente más bajas de la composición y del agua.

Las composiciones según la invención se elaboran fácilmente por cualquiera de una serie de métodos bien conocidos en la técnica. De manera conveniente, se suministra una parte del agua a un recipiente mezclador apropiado, provisto con un sistema de agitación y, mientras se agita, se agregan los restantes componentes al recipiente mezclador, incluida la cantidad final de agua necesaria para obtener 100% en peso de la composición de la invención.

## ES 2 320 819 T3

Ejemplos ilustrativos de las composiciones que se pueden producir incluyen las reseñadas a continuación. Los ejemplos ilustrativos de las composiciones ponen de manifiesto ciertas realizaciones especialmente preferidas de la invención, así como los porcentajes en peso preferidos y los porcentajes en peso relativos/relaciones ponderales preferidos en referencia a los correspondientes componentes individuales presentes en una composición.

5

<b>Ejemplo 1</b>	
componente	% en peso
tensioactivo no iónico alcoxilado de alcohol lineal	0,001 - 1,5
tensioactivo de amina de sebo	0,2-5
cloruro de sebo-trimetilamonio (al 50%)	0,1 -2,5
BEROL 266	0,01 - 3
ácido clorhídrico (al 36%)	0,5-15
colorante	0,0001 -0,1
Fragancia	0,01 - 2
agua	Hasta 100

10

15

20

25

30

<b>Ejemplo 2</b>	
componente	% en peso
tensioactivo no iónico alcoxilado de alcohol lineal	0,001 - 1,5
BEROL 266	0,01 - 3
colorante	0,0001 -0,1
Fragancia	0,01 - 2
ácido fórmico (al 85%)	0,1-10
Ácido cítrico anhidro	0,1 -10
hidroxietilcelulosa	0,01 - 5
hidróxido de sodio (50%)	0,1-3,5
conservante	0,0001 - 1,5
cloruro de benzalconio (al 80%)	0,01-3
agua	Hasta 100

35

40

45

50

55

<b>Ejemplo 3</b>	
componente	% en peso
tensioactivo no iónico alcoxilado de alcohol lineal	0,30

60

65

## ES 2 320 819 T3

	BEROL 266	0,10
	hidróxido sódico (al 50%);	2,04
5	ácido fórmico (al 85%)	1,29
	Ácido cítrico anhidro	1,00
	hidroxietilcelulosa	0,45
10	cloruro de benzalconio (al 80%)	0,36
	Fragancia	0,21
	colorante	0,003
15	agua	Hasta 100

	<b>Ejemplo 4</b>	
	componente	% en peso
	tensioactivo de amina de sebo	1,52
25	cloruro de sebo-trimetilamonio (al 50%)	0,947
	tensioactivo no iónico alcoxilado de alcohol lineal	0,25
	BEROL 266	0,10
30	ácido clorhídrico (al 36%)	18,75
	colorante	0,22
	colorante	0,0062
35	agua	Hasta 100

	<b>Ejemplo 5</b>	
	componente	% en peso
	tensioactivo no iónico alcoxilado de alcohol lineal	0,25
45	cloruro de sebo-trimetilamonio (al 50%)	0,947
	tensioactivo de amina de sebo	1,14
	BEROL 266	0,10
50	ácido clorhídrico (al 36%)	18,75
	colorante	0,0062
	colorante	0,22
55	agua	Hasta 100

	<b>Ejemplo 6</b>	
	componente	% en peso
	tensioactivo de amina de sebo	1,60
65	cloruro de sebo-trimetilamonio (al 50%)	0,95
	tensioactivo no iónico alcoxilado de alcohol lineal	0,255

## ES 2 320 819 T3

BEROL 266	0,10
ácido clorhídrico (al 36%)	29,166
alcohol terpénico	0,300
salicilato de metilo	0,038
colorante	0,00012
colorante	0,00044
agua	Hasta 100

<b>Ejemplo 7</b>	
componente	% en peso
tensioactivo de amina de sebo	1,60
cloruro de sebo-trimetilamonio (al 50%)	0,95
tensioactivo no iónico alcoxilado de alcohol lineal	0,255
BEROL 266	0,10
ácido clorhídrico (al 36%)	29,166
salicilato de metilo	0,038
colorante	0,00012
colorante	0,00044
agua	Hasta 100

<b>Ejemplo 8</b>	
componente	% en peso
tensioactivo de amina de sebo	1,60
cloruro de sebo-trimetilamonio (al 50%)	0,95
tensioactivo no iónico alcoxilado de alcohol lineal	0,255
BEROL 266	0,10
ácido clorhídrico al 36%	29,166
colorante	0,20
colorante	0,00012
colorante	0,00044
agua	Hasta 100

## ES 2 320 819 T3

La Tabla A siguiente identifica los componentes individuales descritos en los ejemplos anteriores.

componente	Identidad/Fuente
tensioactivo no iónico alcoxilado de alcohol lineal	Etoxilato de alcohol C12-C14 lineal, etoxilación de 10 mole tal como Empilan KB10 (alcohol C12-C14, 10EO), 100% en peso, de Albright & Wilson o etoxilato de alcohol C12-C15 lineal, etoxilación de 10 moles,
tensioactivo de amina de sebo	amina de sebo PEG-2; Aminogen T2
cloruro de sebo-trimetilamonio (al 50%)	cloruro de sebo-trimetilamonio, al (50%); Arquad T-50, de Akzo Nobel
BEROL 266	Tensioactivo no iónico C9-C11 de "distribución de rango estrecho", con etoxilación de aprox. 5,5 moles
cloruro de benzalconio (al 80%)	cloruro de benzalconio, 80% en peso, solución acuosa
ácido clorhídrico (al 36%)	ácido clorhídrico, al 36% en peso, solución acuosa
ácido fórmico (al 85%)	ácido fórmico al 85% en peso, solución acuosa
ácido cítrico anhidro	ácido cítrico, anhidro
hidróxido de sodio (50%)	hidróxido sódico al 50%, solución acuosa
colorante	tinción o colorante; una o múltiples tinciones CI Acid Blue y/o FD&C
Fragancia	composición de fragancia patentada
salicilato de metilo	salicilato de metilo, usado como potenciador de fragancia
hidroxietilcelulosa	hidroxietilcelulosa
alcohol terpénico	alcohol terpénico (95%-99% en peso)
conservante	composición conservante, patentada
agua	agua desionizada o "blanda"

Las composiciones según el Ejemplo 1 ilustran una composición que incluye uno o múltiples tensioactivos que aportan una función tanto espesante como limpiadora. Las composiciones según el Ejemplo 2 ilustran una composición que incluye un componente espesante de hidroxietilcelulosa.

Se debe entender que es posible agregar uno o múltiples de los componentes opcionales adicionales, incluidos blanqueadores, agentes oxidantes, polímeros formadores de película, en cantidades apropiadas a cualquiera de las fórmulas de ejemplo.

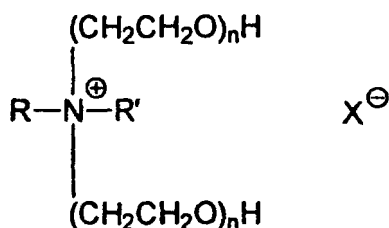
Cuando se aplican desde un envase plástico deformable a través de una boquilla sobre las paredes laterales de una taza de inodoro, cada una de las composiciones anteriores, según los Ejemplos 3-8, exhibió una excelente difusión transversal de la lámina de la composición tras aplicarla sobre la superficie curva interior de tazas de inodoro, de modo que se redujo sustancialmente la formación de regiones discretas -o "dedos"- de dicha composición limpiadora que se extienden hacia abajo, que muestran zonas o regiones entre los dedos adyacentes en la superficie interior de la taza del inodoro. Este hecho resultó especialmente sorprendente, ya que se observó que, junto con la minimización de la formación de dichos dedos, la velocidad de descenso de la composición limpiadora no se aceleró de manera inconveniente.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición ácida, espesada y principalmente acuosa que tiene un pH de 4 o menor, que comprende un ácido, uno o múltiples componentes espesantes que forman un sistema espesante, al menos un tensioactivo detergente y al menos un tensioactivo súper-humectante, basado en un tensioactivo no iónico de un alcohol etoxilado de rango estrecho que tiene dos puntos de turbidez, que es un tensioactivo no iónico C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> con una etoxilación de aprox. 5,5 moles y un valor HLB de aproximadamente 12-12,4; y muestra dos puntos de turbidez cuando se dispersa o disuelve a una concentración de 1% en agua, uno a 24-29°C y un segundo punto a 55-58°C.

2. Una composición ácida según la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende un sistema espesante seleccionado de celulosa, alquil-celulosas, alcoxi-celulosas, hidroxialquil-celulosas, alquil-hidroxialquil-celulosas, carboxialquil-celulosas, carboxialquil-hidroxialquil-celulosas.

3. Una composición ácida según la reivindicación 1 ó 2, en donde la composición comprende un compuesto de amonio cuaternario graso, formador de película, que generalmente exhibe la estructura siguiente:



en donde

R es una cadena alquilo graso, por ejemplo, una cadena de alquilo-(C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>) tal como sebo, coco, estearilo, etc., R' es un grupo alquilo o alquilen-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) inferior, en donde la suma de ambas n es de entre 12-48, y X es un contraión formador de sal que determina que el compuesto sea soluble o dispersable en agua, por ejemplo, un álcali, metal alcalino-térreo, amonio, metosulfato, así como sulfatos de alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

4. Una composición ácida según las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición comprende un compuesto de amina grasa primaria, secundaria o terciaria alcoxilada.

5. Una composición ácida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende un cloruro de sebo-trimetilamonio.

6. Una composición ácida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el pH de la composición es 1 o menos.

7. Una composición ácida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los únicos ácidos presentes en la composición son uno o más de: ácido cítrico, ácido fórmico y/o ácido clorhídrico, con exclusión de los otros ácidos.

8. Un método para la limpieza de superficies duras, en particular superficies verticales o inclinadas, que incluye la etapa de aplicar una cantidad eficaz para la limpieza de una composición según cualquier reivindicación anterior, con el fin de proporcionar un beneficio de limpieza.