



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 489**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/20** (2006.01)

**C11D 3/34** (2006.01)

**C11D 1/72** (2006.01)

**C11D 3/43** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07824756 .6**

96 Fecha de presentación : **30.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2102325**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.09.2009**

54

Título: **Composiciones acuosas fuertemente ácidas para limpieza de superficies duras.**

30

Prioridad: **06.12.2006 US 868746 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.10.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.10.2011**

73

Titular/es: **RECKITT BENCKISER Inc.**  
**Morris Corporate Center IV**  
**399 Interpace Parkway**  
**Parsippany, New Jersey 07054, US**

72

Inventor/es: **Nekmard, Farid Ahmad**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 365 489 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 acuosas fuertemente ácidas para limpieza de superficies duras

La presente invención se refiere a composiciones acuosas fuertemente ácidas para limpieza de superficies duras.

5 Las composiciones para limpieza de superficies duras son importantes productos comerciales y tienen un amplio campo de uso, y son conocidas por ayudar a la eliminación de suciedad y mugre de las superficies, especialmente las caracterizadas como útiles para la limpieza de "superficies duras". Entre las superficies duras se incluyen las que aparecen frecuentemente en cuartos de baño, por ejemplo elementos de cuartos de baño tales como retretes, platos de ducha, bañeras, bidets, lavabos, etc., así como encimeras, paredes, suelos, etc. En este tipo de ambientes de  
10 "agua dura", manchas de "espuma de jabón" así como "manchas de óxido". Estas superficies duras, y estas manchas, también pueden aparecer en otros entornos, incluyendo cocinas, hospitales, etc. Las manchas de agua dura son manchas minerales causadas por la deposición de sales, tales como sales de calcio o magnesio que frecuentemente están presentes en el agua dura que habitualmente se usa. Las manchas de espuma de jabón son residuos de ácidos grasos, tal como jabones basados en sales alcalinas de ácidos grasos inferiores. Se sabe que  
15 estos ácidos grasos precipitan en agua dura debido a la presencia de sales metálicas dejando de ese modo un residuo indeseable sobre dichas superficies. Otras manchas típicas, denominadas habitualmente manchas grasas, son residuos de la superficie que por lo general comprenden materiales hidrófobos a menudos con otros materiales que dejan residuos invisibles sobre las superficies. Las manchas de óxido se forman habitualmente por la presencia de cantidades indeseadas de óxidos de hierro en el agua que pueden formar depósitos invisibles sobre las  
20 superficies duras.

El documento GB-A-2 306 500 describe una composición líquida acuosa para limpieza de superficies duras que comprende un constituyente secuestrante de ácidos, una mezcla de disolventes incluyendo éteres de glicol, un constituyente tensioactivo que puede ser un alcohol graso alcoxilado ramificado, siendo dicha composición particularmente eficaz para la eliminación de manchas de agua dura (costra de cal) y de manchas de espuma.

25 Aunque esta técnica anterior proporciona una variedad de composiciones que proporcionan limpieza eficaz de uno o más, típicamente de todas las anteriores clases de manchas, sigue existiendo una urgente necesidad en la técnica de composiciones para limpieza de superficies duras que sean eficaces para el tratamiento de los muchos tipos de manchas habitualmente encontrados en las superficies duras, particularmente en entornos domésticos o comerciales, especialmente en o alrededor de cocinas, aseos en donde la limpieza es de especial importancia. Es a esta necesidad a la que se dirige particularmente las composiciones de la presente invención.  
30

Ampliamente, la presente invención se refiere a composiciones líquidas ácidas para limpieza de superficies duras que son eficaces contra las manchas comunes encontradas en las superficies duras.

En un aspecto específico, se proporciona una composición acuosa líquida fuertemente ácida para limpieza de superficies duras que tiene un pH de aproximadamente 3 o menos, que necesariamente comprende:

35 un constituyente ácido, que comprende un sistema ácido ternario que incluye cada uno de ácido fórmico; ácido oxálico, y ácido sulfámico, y dicho constituyente ácido comprende además opcionalmente al menos uno o más ácidos cooperadores, y preferiblemente en el que el constituyente ácido está compuesto esencialmente del sistema ácido ternario en ausencia de cualquier ácido cooperador adicional; al menos un tensioactivo no iónico basado en alcoholes grasos alcoxilados C10/C11 monorramificados; un constituyente disolvente orgánico que comprende al  
40 menos un disolvente de éter de glicol, preferiblemente un disolvente de éter de glicol que mitigue o enmascare los malos olores del constituyente ácido, especialmente cuando el constituyente ácido comprende ácido fórmico; opcionalmente un constituyente tensioactivo auxiliar, incluyendo uno o más tensioactivos no iónicos, catiónicos, anfóteros o de ión híbrido; opcionalmente con uno o más constituyentes seleccionados entre agentes colorantes, fragancias y solubilizadores de fragancias, agentes modificadores de la viscosidad incluyendo uno o más  
45 espesantes, agentes de ajuste del pH y tamponadores incluyendo sales orgánicas e inorgánicas, abrillantadores ópticos, agentes opacantes, hidrotropos, abrasivos, y conservantes, así como otros constituyentes opcionales conocidos en la técnica;

y el resto, agua, en la que agua comprende al menos un 80% en peso de la composición.

50 En determinadas formas de realización preferidas, el tensioactivo no iónico basado en alcoholes grasos alcoxilados C10/C11 monorramificados es el único constituyente tensioactivo presente en las composiciones, con exclusión de otros tensioactivos no iónicos, catiónicos, anfóteros o de ión híbrido.

55 En una forma de realización adicional preferida, el el tensioactivo no iónico basado en alcoholes grasos alcoxilados C10/C11 monorramificados está presente junto a uno o más tensioactivos auxiliares no iónicos opcionalmente con uno o más tensioactivos auxiliares no iónicos adicionales, y además preferiblemente con exclusión de otros tensioactivos no iónicos especialmente tensioactivos catiónicos, anfóteros o de ión híbrido.

En otras formas de realización preferidas, las composiciones incluyen expresamente uno o más disolventes de éteres de glicol.

5 En otras formas de realización preferidas se proporcionan sustancias portadoras, por ejemplo, trapos, esponjas, y similares comprendiendo una composición acuosa líquida fuertemente ácida para limpieza de superficies duras tal como se describe en el presente documento.

La presente invención también proporciona procedimientos para el tratamiento de superficies duras manchadas necesitadas de limpieza que comprenden la etapa de aplicar una cantidad eficaz para la limpieza de la composición ácida para limpieza de superficies duras tal como se describe en el presente documento una superficie dura necesitada de un tratamiento de limpieza.

10 La presente invención también proporciona composiciones que muestran buenas propiedades de limpieza contra la suciedad y las manchas habitualmente encontradas en escenarios domésticos, comerciales y residenciales, especialmente en cuartos de baño en donde las manchas de espuma aparecen con frecuencia.

15 En otro aspecto, la invención proporciona composiciones ácidas para la limpieza y/o desinfección o saneado de superficies duras que incluye uno o más disolventes de éter de glicol específicos que inhiben la respuesta trigeminal de un sujeto humano expuesto a dicha composiciones especialmente cuando dicha composición está en forma de aerosol o se pulveriza de cualquier otra forma.

20 Se contempla que, debido al fuerte pH ácido de las composiciones de la invención, además de una buena limpieza de las diferentes manchas que aparecen sobre las superficies duras, las composiciones de la invención puedan proporcionar también una ventaja de desinfección o saneado a las superficies duras en las que se sospecha la presencia de microorganismos indeseados tales como bacterias Gram positivas o Gram negativas.

Estos y otros aspectos de la invención incluyendo los aspectos especialmente preferidos resultarán más evidentes de la presente memoria descriptiva.

25 Las composiciones de la invención comprenden necesariamente un constituyente ácido, que necesariamente incluye un sistema ácido ternario que comprenden ácido fórmico, ácido sulfámico y ácido oxálico, opcionalmente con al menos uno o más ácidos auxiliares. Estos ácidos auxiliares, si están presentes, pueden ser uno o más ácidos inorgánicos solubles en agua, ácidos minerales, o ácidos orgánicos solubles en agua, con virtualmente todos estos materiales conocidos considerados como útiles en las presentes composiciones de la invención. Los ácidos inorgánicos a modo de ejemplo a utilizar como ácidos auxiliares en la presente invención incluyen ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de sodio, sulfito de sodio, sulfito de potasio, piro-sulfito de sodio (metabisulfito sódico), piro-sulfito de potasio (metabisulfito potásico), hexametafosfato ácido de sodio, hexametafosfato ácido de potasio, pirofosfato ácido de sodio, pirofosfato ácido de potasio y ácido sulfámico. Los ácidos alquilsulfónicos, por ejemplo, el ácido metanosulfónico también se puede usar como componente ácido auxiliar del sistema ácido. Los ácidos inorgánicos fuertes como el ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico también se pueden usar, sin embargo son menos preferido debido a su fuerte carácter ácido, si están presentes solo lo están en cantidades menores. Sin embargo, se prefiere el uso de ácidos solubles en agua como ácidos auxiliares, incluyendo sales solubles en agua de ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos a modo de ejemplo son los que incluyen por lo general al menos un átomo de carbono, e incluyen al menos un grupo carboxilo (-COOH) en su estructura. Los ácidos orgánicos solubles en agua a modo de ejemplo que contienen de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y al menos un grupo carboxilo se indican a continuación. Los ácidos orgánicos a modo de ejemplo útiles incluyen: ácidos alifáticos lineales tales como ácido acético, ácido cítrico, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico; ácidos dicarboxílicos tales como 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 como ácido glicólico, ácido láctico, ácido hidroxiacrílico, ácido  $\alpha$ -hidroxibutírico, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido málico, ácido tartárico y ácido cítrico, así como sales ácidas de dichos ácidos orgánicos. Se prefiere el uso de ácidos solubles en agua, incluyendo sales solubles en agua de ácidos orgánicos.

30

35

40

45

En determinadas formas de realización particularmente preferidas, el constituyente ácido comprende el sistema ácido ternario con ácido fórmico, ácido sulfámico y ácido oxálico con la exclusión de otros ácidos orgánicos, En formas de realización adicionales particularmente preferidas, el constituyente ácido comprende el sistema ácido ternario con con al menos un ácido auxiliar, especialmente ácido cítrico o ácido láctico.

50 El sistema ternario formado por ácido fórmico, ácido sulfámico y ácido oxálico está preferiblemente provisto en relaciones ponderales respectivas específicas, en donde la cantidad total de ácido sulfámico es al menos igual o supera la cantidad total de los ácidos fórmico y oxálico presentes. En determinadas formas de realización particularmente preferidas también se prefiere que el ácido oxálico esté presente en al menos las siguientes cantidades que se indican en orden de preferencia creciente: 1,5 % en peso, 1,6 % en peso, 1,7% en peso, 1,75 % en peso, 1,8 % en peso, 1,85 % en peso, 1,9 % en peso, 1,95 % en peso, 2,0 % en peso, 2,02 % en peso, 2,05 % en peso, 2,07 % en peso, 2,075 % en peso, 2,08 % en peso, 2,09 % en peso y 2,1 % en peso. En determinadas formas de realización, los componentes del sistema ternario ácido están en relaciones ponderales respectivas

55

preferidas de ácido sulfámico:ácido fórmico:ácido oxálico de 2:0,5 1,5:0,5-1,5, preferiblemente de 2:0,5 1,5:0,75-1,5 con relaciones ponderales más preferibles tal como se describen con referencia a uno o más ejemplos dados a conocer más adelante en el presente documento.

5 Las composiciones de la invención son necesariamente de naturaleza ácida y tienen un pH no superior a 3. Preferiblemente, el pH de las composiciones de la invención está entre 0,001 y 2,5, más preferiblemente entre 0,1 y 2, aún más preferiblemente entre 0,1 y 1,5, y especialmente preferiblemente está entre 0,25 y 1. Algunos pH especialmente preferibles se demuestran con referencia a uno o más ejemplos dados a conocer más adelante en el presente documento.

10 El constituyente ácido puede estar presente en cualquier cantidad eficaz, pero deseablemente no está presente en cantidades que totalicen más de aproximadamente un 20% en peso basado en el peso total de las composiciones. Debe entenderse que la naturaleza del ácido o ácidos seleccionados para formar el constituyente ácido afectará a la cantidad de ácido necesaria para obtener el pH o intervalo de pH final deseado, y el experto en la técnica puede obtener fácilmente la cantidad precisa de ácido necesaria para una composición específica mediante técnicas convencionales. Además, la cantidad de ácido presente en la composición, recordando cualquier ingrediente

15 opcional que pueda estar presente, debe estar en una cantidad tal que el pH de la composición sea de aproximadamente 3 o menos, y especialmente en los intervalos de pH preferidos indicados anteriormente. En general sin embargo, la inclusión del constituyente ácido en una cantidad de aproximadamente 1 a 15% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5 a 12% en peso a dado buenos resultados. Los ácidos particularmente preferidos para usar en el constituyente ácido y las cantidades particularmente preferidas del mismo también se describen con referencia a uno o más de los ejemplos.

20

El inventor ha descubierto sorprendentemente que las composiciones que incluyen el sistema ácido ternario anteriormente mencionado son especialmente eficaces en la eliminación de manchas de espuma, costras de cal y manchas de óxido, sin embargo la presencia de estos ácidos, y en particular la presencia de ácido fórmico proporciona un olor desagradable a las composiciones que desanima su uso en productos y composiciones para

25 consumo. Sin embargo, los inventores han descubierto sorprendentemente que una cuidadosa selección de disolventes orgánicos, especialmente la selección cuidadosa de uno o más éteres de glicol del grupo: disolventes de éter de glicol que contienen fenilo especialmente el propilen glicol fenil éter, propilenglicol-n-propil éter y el dipropilenglicol n-butil éter, se puede mitigar el olor desagradable del constituyente ácido, especialmente cuando el ácido fórmico está presente como constituyente ácido. Además, se ha observado que la inclusión de uno o más éteres de glicol del grupo anteriormente mencionado ayuda al comportamiento de limpieza de espuma de jabón de las composiciones en las que está presente. De esta forma, las composiciones de la invención comprenden necesariamente un constituyente disolvente orgánico que comprende al menos un disolvente de éter de glicol, preferiblemente un disolvente de éter de glicol que mitigue o enmascare los malos olores de al menos uno de los ácidos del sistema ácido ternario, especialmente el ácido fórmico. De este modo, las composiciones de la invención

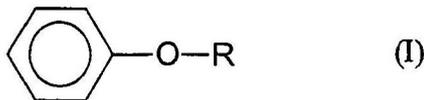
30 incluyen necesariamente uno o más éteres de glicol del grupo: disolventes de éter de glicol que contienen fenilo especialmente el propilen glicol fenil éter, propilenglicol-n-propil éter y el dipropilenglicol n-butil éter, que pueden estar ventajosamente presentes en una cantidad eficaz para mitigar el olor del sistema ácido ternario. En determinadas formas de realización particularmente preferidas, el propilenglicol-n-propil éter es el único constituyente disolvente orgánico que está presente, y especialmente preferiblemente es el único disolvente orgánico presente en las composiciones de la invención.

35

40

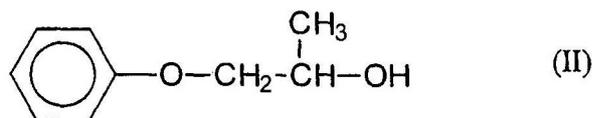
En otras formas de realización preferidas, el constituyente disolvente orgánico comprende necesariamente disolventes de éter de glicol que contienen fenilo especialmente el propilenglicol fenil éter, opcionalmente con uno o ambos de propilenglicol-n-propil éter y dipropilenglicol n-butil éter.

45 Disolventes de éter de glicol que contienen fenilo a modo de ejemplo incluyen los que se pueden representar mediante la siguiente representación de fórmula estructural (I):



50 en la que R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que contiene al menos un resto -OH, y preferiblemente R se selecciona entre: CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH(OH)CH<sub>3</sub>, CH(OH)CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, CH(OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH(OH)CH(OH)CH<sub>3</sub>, y CH(OH)CH(OH)CH<sub>2</sub>OH, y el anillo fenilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más restos adicionales tales como grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> pero preferiblemente se deja sin sustituir.

55 Un disolvente de éter de glicol que contiene fenilo especialmente útil se suministra comercialmente como DOWANOL PPH, cuyo distribuidor lo describe como un propilenglicol fenil éter representado mediante la siguiente representación de fórmula estructural (II):



y adicionalmente, se indica que el isómero principal es como se indica, lo que sugiere que pueden estar presentes otros isómeros de alquilo.

- 5 El constituyente disolvente orgánico puede estar presente en una cantidad eficaz que mitigue el olor desagradable. Ventajosamente, el constituyente disolvente orgánico está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente está presente en cantidades de aproximadamente 0,01-5% en peso, y aún más preferiblemente en cantidades de aproximadamente 0,05-3% en peso.
- 10 Los inventores han observado sorprendentemente que la inclusión de uno o más éteres de glicol del grupo: disolventes de éter de glicol que contienen fenilo especialmente el propilenglicol fenil éter, propilenglicol-n-propil éter y el dipropilenglicol n-butyl éter en las composiciones ácidas descritas en la presente memoria, especial y particularmente cuando está presente el propilenglicol-n-propil éter, o es el único disolvente orgánico presente en las composiciones, mitiga el olor desagradable del sistema ácido ternario y especialmente el del constituyente ácido fórmico. Esto es especialmente cierto cuando el constituyente ácido comprende ácido fórmico. Sin desear quedar vinculado por lo que sigue, se cree que el efecto de los éteres de glicol anteriormente seleccionados, especialmente el propilenglicol-n-propil éter, actúa disminuyendo o bloqueando la respuesta trigeminal de un sujeto humano, es decir, un consumidor, que utilice las composiciones de la invención. La respuesta trigeminal de un sujeto humano es una respuesta relacionada pero diferenciada de la respuesta olfatoria pura, y la primera es a menudo responsable de las sensaciones que quemadura, y/o dolor durante la exposición a materiales volátiles, por ejemplo, disolventes orgánicos volátiles, perfumes, así como otras composiciones y compuestos químicos. Los inventores han descubierto que se consigue una disminución significativa en la respuesta trigeminal, especialmente en las composiciones de la invención que comprenden tanto propilenglicol-n-propil éter como ácido fórmico, y especialmente cuando las composiciones se aerosolizan o pulverizan desde un recipiente. Se cree por tanto que este grupo específico de éteres de glicol, especialmente el propilenglicol-n-propil éter, puede por tanto incluirse en otras composiciones limpiadoras y/o desinfectantes para superficies duras en cantidades eficaces para disminuir o bloquear la respuesta trigeminal de un sujeto humano expuesto a uno o más ácidos de la composición. Un efecto de ese tipo se puede comprobar con la comparación con composiciones similares que sin embargo comprenden un éter de glicol u otro disolvente orgánico con exclusión de los éteres de glicol del grupo: disolventes de éter de glicol que contienen fenilo especialmente el propilenglicol fenil éter, propilenglicol-n-propil éter y el dipropilenglicol n-butyl éter.
- 20 Además del constituyente disolvente orgánico esencial descrito anteriormente, las composiciones de la invención pueden incluir opcionalmente uno o más disolventes orgánicos adicionales como constituyente disolvente auxiliar. Los disolventes orgánicos útiles a modo de ejemplo que pueden estar presentes en las composiciones de la invención como disolventes auxiliares incluyen aquellos parcialmente miscibles con el agua tales como los alcoholes (por ejemplo, alcoholes de bajo peso molecular, tal como, por ejemplo, etanol, propanol, isopropanol, y similares), glicoles (tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, hexilenglicol, y similares), éteres miscibles con el agua (por ejemplo dietilenglicol dietiléter, dietilenglicol dimetiléter, propilenglicol dimetiléter), éter de glicol miscible con agua (por ejemplo propilenglicol monometiléter, propilenglicol monoetiléter, propilenglicol monopropiléter, propilenglicol monobutiléter, etilenglicol monobutiléter, dipropilenglicol monometiléter, dietilenglicol monobutiléter), ésteres inferiores de monoalquiléteres de etilenglicol o propilenglicol (por ejemplo acetato de propilenglicol monometil éter), y mezclas de los mismos. Éteres de glicol que tienen la estructura general Ra-RbOH, en donde Ra es un alcoxilo de 1 a 20 átomos de carbono, o ariloxi de al menos 6 átomos de carbono, y Rb es bien un condensado de propilenglicol y/o etilenglicol que tiene de uno a diez unidades monoméricas de glicol. Se pueden usar mezclas de dos o más disolventes orgánicos específicos, o alternativamente se puede proporcionar un único disolvente orgánico como el constituyente disolvente orgánico.
- 30 Cuando está presente, dicho disolvente orgánico auxiliar, o disolventes, puede estar presentes en cantidades de hasta aproximadamente 10% en peso, preferiblemente está presente en cantidades de aproximadamente 0,01-7,5% en peso, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,1 5% en peso. Como se ha indicado anteriormente, en determinadas formas de realización particularmente preferidas, los disolventes orgánicos adicionales están excluidos de las composiciones de la invención.
- 35 Las composiciones de la invención comprenden necesariamente un tensioactivo no iónico que son alcoholes grasos alcoxilados monorramificados y/o alcoholes grasos C11; estos se denominan conjuntamente como alcoholes grasos C10/C11. Estos materiales son tensioactivos no iónicos monorramificados y pueden tener diferentes grados de alcoxilación, y típicamente están etoxilados con entre aproximadamente 3 y 14 moles de óxido de etileno, típicamente con 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o 14 moles de óxido de etileno. Dichos tensioactivos no iónicos actualmente se comercializan como Lutensol® (de BASF AG) y están disponibles en diferentes calidades por ejemplo, Lutensol® XL 40 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 4 moles de etoxilación, Lutensol® XL 50 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 5 moles de etoxilación, Lutensol® XL 60 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 6 moles de etoxilación, Lutensol® XL 70 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet
- 55

C10 que tiene aproximadamente 7 moles de etoxilación, Lutensol® XL 40 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 4 moles de etoxilación, Lutensol® XL 79 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 7 moles de etoxilación, Lutensol® XL 80 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 8 moles de etoxilación, Lutensol® XL 89 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 8 moles de etoxilación, Lutensol® XL 90 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 9 moles de etoxilación, Lutensol® XL 99 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 9 moles de etoxilación, Lutensol® XL 100 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 10 moles de etoxilación, Lutensol® XL 140 descrito por su suministrador como un alcohol Guerbet C10 que tiene aproximadamente 14 moles de etoxilación, todos disponibles de BASF AG. Alternativa o adicionalmente, también se puede utilizar el tensioactivo no iónico basado en alcoholes grasos alcoxilados C10 monorramificados comercializados como la serie de tensioactivos Lutensol®XP, también de BASF AG. Aunque los anteriores materiales están etoxilados, se debe entender que también se pueden usar otros tipos de alquil polietilenglicol no iónico alcoxilado, por ejemplo, propoxilado, butoxilado, así como mezclas de alquilpolietilenglicol etoxilados y propoxilados ramificados.

Se ha contemplado por los inventores que se pueden utilizar tensioactivos no iónicos basados en alcoholes grasos alcoxilados C11 monorramificados para sustituir parte, o todo el tensioactivo no iónico basado en alcoholes grasos alcoxilados C10 monorramificados. Estos incluyen por ejemplo, la serie Genapol® UD descrita con los nombres comerciales de Genapol®UD 030, C10-oxo-alcohol poliéter de glicol con 3 OE; Genapol® UD, 050 C<sub>11</sub>-oxo-alcohol poliéter de glicol con 5 OE; Genapol® UD 070, C<sub>11</sub>-oxo-alcohol poliéter de glicol con 7 OE; Genapol® UD 080, C<sub>11</sub>-oxo-alcohol poliéter de glicol con 8 OE; Genapol® UD 088, C<sub>11</sub>-oxo-alcohol poliéter de glicol con 8 OE; y Genapol® UD 110, C<sub>11</sub>-oxo-alcohol poliéter de glicol con 11 OE (de Clariant).

El tensioactivo no iónico basado en alcoholes grasos alcoxilados C10/C11 monorramificados (y el alcohol grasos C11) está necesariamente presente en las composiciones para limpieza de superficies duras en cantidades de 0,01 - 5% en peso, preferiblemente en cantidades de aproximadamente 1-3% en peso, aún más preferiblemente de 1-2,5% en peso basado en el peso total de la composición para limpieza de superficies duras de la que forma parte.

Las composiciones para limpieza de superficies duras de la invención comprenden opcionalmente pero en algunos casos deseablemente al menos un constituyente tensioactivo auxiliar. Dicho tensioactivo auxiliar puede ser uno o más tensioactivos seleccionados entre uno o más de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfóteros o de ión híbrido;

Ejemplos de tensioactivos aniónicos que pueden estar presentes incluyen alcoholes sulfatos y sulfonatos, alcoholes fosfatos y fosfonatos, alquiléster sulfatos, alquil difenil éter sulfonatos, alquilsulfatos, alquiléter sulfatos, ésteres sulfato de un alquilfenoxi polioxietileno, alquilsulfatos de monoglicérido, alquilsulfonatos, alquiléter sulfatos, alfa-olefinsulfonatos, beta-alcoxialcanosulfonatos, alquiléter sulfonatos, alquilsulfonatos etoxilados, alquilarilsulfonatos, alquilarilsulfatos, alquilsulfonatos de monoglicérido, alquilcarboxilatos, alquil éter carboxilatos, alquil éter carboxilatos que tienen 1 a 5 moles de óxido de etileno, alquilpoliglicoletersulfatos (que contienen hasta 10 moles de óxido de etileno), sulfosuccinatos, octoxinol o nonoxinol fosfatos, tauratos, tauridas grasas, polioxietilensulfatos de amida de ácido graso, acil glicerol sulfonatos, oleil glicerol sulfatos grasos, éter sulfatos de alquil fenol con óxido de etileno, parafinsulfonatos, alquilfosfatos, isetionatos, N-acil tauratos, succinamatos y sulfosuccinatos de alquilo, sulfatos de alquilpolisacárido, sulfatos de alquilpoliglucósido, alquilpolietoxicarboxilatos, y sarcosinatos o mezclas de los mismos. Estos tensioactivos aniónicos se pueden proporcionar como sales con uno o más contraiones orgánicos, por ejemplo, amonio, o contraiones inorgánicos, especialmente como sales de uno o más metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sodio.

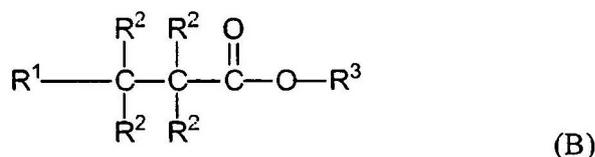
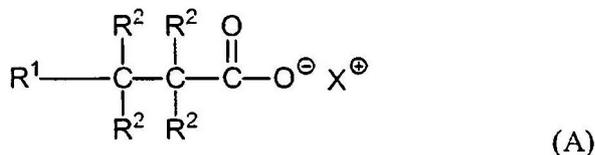
Otros ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sales o ácidos solubles en agua de la fórmula (ROSO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>M o (RSO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>M en las que R es preferiblemente un hidrocarbilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, preferiblemente un alquilo o hidroxialquilo que tenga un componente alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, más preferiblemente un alquilo o hidroxialquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, y M es H o un catión monovalente, divalente o trivalente, por ejemplo, un catión de metal alcalino (por ejemplo, sodio, potasio, litio), o amonio o amonio sustituido (por ejemplo, cationes de metilamonio, dimetilamonio y trimetilamonio y cationes de amonio cuaternario, tal como los cationes tetrametilamonio y dimetilpiperidinio y cationes de amonio cuaternario derivados de alquilaminas tales como etilamina, dietilamina, trietilamina, y mezclas de las mismas, y similares) y x es un número entero, preferiblemente de 1 a 3, más preferiblemente 1. Los materiales comercializados con los nombres comerciales Hostapur y Biosoft son ejemplos de este tipo de tensioactivos aniónicos.

Otros ejemplos adicionales de tensioactivos aniónicos incluyen alquil-difenil-etersulfonatos y alquil-carboxilatos.

También útiles como tensioactivos aniónicos son los difenil disulfonatos, y las sales formadas a partir de los mismos, tales como una sal de sodio de difenil disulfonato comercializada con el nombre de Dowfax® 3B2. Dichos difenil disulfonatos se incluyen en algunas formas de realización preferidas de la invención porque proporcionan no solo una ventaja de limpieza útil sino que al mismo tiempo también proporcionan un grado útil de funcionalidad hidrotópica.

Otros tensioactivos aniónicos pueden incluir sales (incluyendo, por ejemplo, sales de sodio, potasio, amonio y sales de amonio sustituida tales como sales de monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina) de jabón, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> bencenosulfonatos lineales, alcano C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> sulfonatos primarios o secundarios, olefin C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> sulfonatos, ácidos policíclicos sulfonados preparados por sulfonación del producto pirolizado de citratos de metales alcalinotérreos, alquil C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> poliglicoletersulfatos, alquil éster sulfatos tales como metil alquil C<sub>14-16</sub> éster sulfatos; acil glicerol sulfonatos, oleil glicerol sulfatos grasos, éter sulfatos de alquil fenol con óxido de etileno, parafinsulfonatos, alquilfosfatos, isetionatos tales como acil isetionatos, N-acil tauratos, succinamatos y sulfosuccinatos de alquilo, monoésteres de sulfosuccinato (especialmente monoésteres C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> saturados o insaturados), diésteres de sulfosuccinato (especialmente diésteres C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> saturados o insaturados), acil sarcosinatos, sulfatos de alquilpolisacáridos tales como los sulfatos de alquilpoliglucósido, alquilsulfatos primarios ramificados, alquilpolietoxicarboxilatos tales como los de fórmula RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> en la que R es un alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, k es un número entero de 0 a 10, y M es un catión formador de sales solubles. Ejemplos de los tensioactivos aniónicos anteriores están disponible bajo los siguientes nombres comerciales: Rhodapon®, Stepanol®, Hostapur®, Surfine®, Sandopan®, Neodox®, Biosoft®, y Avanel®.

Un compuesto tensioactivo aniónico que puede ser particularmente útil en las composiciones de la invención cuando las composiciones tienen un pH de 2 o inferior son uno o más tensioactivos aniónicos basados en alfasulfoésteres incluyendo una o más sales de los mismos. Dichos tensioactivos aniónicos particularmente preferidos se pueden representar mediante las siguientes estructuras generales:



en las que, en cada una de las anteriores:

R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo o alqueno C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>

cada uno de R<sup>2</sup> bien es hidrógeno, o si no es hidrógeno es un SO<sub>3</sub> que tiene un catión asociado al mismo, X<sup>+</sup>, que convierte el

compuesto hidrosoluble o dispersable en agua, siendo X preferiblemente un metal alcalino o alcalinotérreo especialmente

sodio o potasio, especialmente sodio, con la condición de al menos un R<sup>2</sup> preferiblemente al menos dos R<sup>2</sup> bien sea un (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) que tiene asociado un catión X<sup>+</sup>, y,

R<sup>3</sup> un grupo alquilo o alqueno inferior C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> especialmente metilo.

De acuerdo con determinadas formas de realización preferidas, sin embargo los tensioactivos aniónicos quedan expresamente excluidos de las composiciones de la presente invención.

Una clase de tensioactivos no iónicos útiles a modo de ejemplo son los condensados de polióxido de etileno con alquilfenoles. Estos compuestos incluyen los productos de condensación de alquilfenoles que tienen un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 6 a 12 átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o ramificada con óxido de etileno, estando presente el óxido de etileno en una cantidad equivalente a de 5 a 25 moles de óxido de etileno por mol del alquilfenol. El sustituyente alquilo en este tipo de compuestos se puede derivar, por ejemplo, a partir de propileno polimerizado, diisobutileno y similares. Los ejemplos de compuestos de este tipo incluye el nonilfenol condensado con aproximadamente 9,5 moles de óxido de etileno por mol de nonilfenol; dodecilfenol 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.

Otros tensioactivos no iónicos útiles incluyen los productos de condensación de alcoholes alifáticos con de

aproximadamente 1 a aproximadamente 60 moles de óxido de etileno. La cadena alquílica del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria, y por lo general contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos alcoholes etoxilados incluyen los productos de condensación del alcohol de miristilo 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 de longitudes variables comprendidas entre aproximadamente 10 y 14 átomos de carbono). Otros ejemplos son aquellos alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> de cadena lineal etoxilados con de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 moles de óxido de etileno. Su derivación es bien conocida en la técnica. Entre los ejemplos se incluye Alfonic® 810-4.5 (también disponible como Teric G9A5), que se describe en la bibliografía de 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 un 60% en peso), y un HLB de aproximadamente 12; Alfonic® 810-2, que se describe en la bibliografía de producto de Sasol como un C<sub>8-10</sub> que tiene un peso molecular promedio de 242, un contenido en óxido de etileno de aproximadamente 2,1 moles (aproximadamente un 40% en peso), y un HLB de aproximadamente 12; y Alfonic® 610-3.5, que se describe en la bibliografía de producto de Sasol como un C<sub>8-10</sub> que tiene un peso molecular promedio de 276, un contenido en óxido de etileno de aproximadamente 3,1 moles (aproximadamente un 50% en peso), y un HLB de 10. La bibliografía de producto de Sasol también identifica que los números del nombre del alcohol etoxilado designa la longitud de la cadena de carbono (número antes del guión) y el promedio de moles de óxido de etileno (número tras el guión) en el producto.

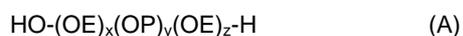
Otros tensioactivos no iónicos útiles incluyen los productos etoxilados disponibles de Shell Chemical Company que se han descrito como alcoholes C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> etoxilados y comercializados con el nombre comercial Neodol®. La serie de tensioactivos no iónicos Neodol® 91 de interés incluye Neodol 91-2.5, Neodol 91-6, y Neodol 91-8. Neodol 91-2.5 se ha descrito como que tiene aproximadamente 2,5 grupos etoxi por molécula; Neodol 91-6 se ha descrito como que tiene aproximadamente 6 grupos etoxi por molécula; y Neodol 91-8 se ha descrito como que tiene aproximadamente 8 grupos etoxi por molécula. Otros ejemplos de alcoholes etoxilados incluyen la serie de tensioactivos no iónicos Rhodasurf® DA disponible de Rhodia que se ha descrito como alcoholes de isodecilo ramificados etoxilados. Rhodasurf DA-530 se ha descrito como que tiene 4 moles de etoxilación y un HLB de 10,5; Rhodasurf DA-630 se ha descrito como que tiene 6 moles de etoxilación con un HLB de 12,5; y Rhodasurf DA-639 es una disolución al 90% de DA-630.

Otros ejemplos de alcoholes etoxilados incluyen los productos comercializados por (Milton, WI) con el nombre comercial Tomadol de fórmula RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H en la que R es el alcohol primario lineal y n es el número total de moles de óxido de etileno. La serie de alcohol etoxilado de Tomah incluye 91-2,5; 91-6; 91-8 donde R es C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>/C<sub>11</sub> lineal y n es 2,5, 6, o 8; 1-3; 1-5; 1-7; 1-73B; 1-9; donde R es C<sub>11</sub> lineal y n es 3, 5, 7 o 9; 23-1; 23-3; 23-5; 23-6.5 donde R es C<sub>12</sub>/C<sub>13</sub> lineal y n es 1, 3, 5, o 6,5; 25-3; 25-7; 25-9; 25-12 donde R es C<sub>12</sub>/C<sub>13</sub> C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub> lineal y n es 3, 7, 9, o 12; y 45-7; 45-13 donde R lineal y n es C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub> y n es 7 o 13.

Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos útiles incluyen los que tienen la fórmula RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H en la que R es una mezcla de cadenas de hidrocarburo lineal con un número par de átomos de carbono comprendidos de C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> a C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> y n representa el número de unidades repetidas y es un número entre aproximadamente 1 a aproximadamente 12. Los tensioactivos de esta fórmula se comercializan actualmente con el nombre comercial Genapol® disponible de, Charlotte, N.C., incluye la serie 26-L de la fórmula general RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H en la que R es una mezcla de cadenas de hidrocarburo lineal con un número par de átomos de carbono comprendidos de C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> a C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> y n representa el número de unidades repetidas y es un número entre aproximadamente 1 a aproximadamente 12. tal como las series 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 24-L, derivadas de fuentes sintéticas y que contienen típicamente aproximadamente un 55% de alcoholes C<sub>12</sub> y un 45% de C<sub>14</sub>, 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. De la bibliografía de producto, la cifra posterior a la "L" corresponde al grado promedio de etoxilación (número entre 1 y 5) y la cifra de dos dígitos tras la letra "L" corresponde al punto de niebla en °C de una disolución al 1,0% en peso en agua.

Una clase adicional de tensioactivos no iónicos que consideran útiles incluyen los basados en copolímeros en bloque de alcoxilo, y en particular, los compuestos basados en copolímeros en bloque de etoxi/propoxi. Los copolímeros en bloque de óxidos alquilénicos poliméricos incluyen tensioactivos no iónicos en los que la parte principal de la molécula está fabricada con el bloque polimérico de óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Dichos tensioactivos no iónicos, aunque preferiblemente construidos a partir de un grupo de partida que es una cadena de óxido de alquileo, y que pueden tener como núcleo de partida prácticamente cualquier grupo activo que contenga hidrógeno, incluyen sin limitación, amidas, fenoles, tioles y alcoholes secundarios.

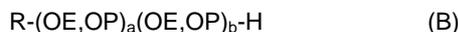
Un grupo de estos tensioactivos no iónicos útiles que contienen los bloques característicos de óxido de alquileo son aquellos que se pueden representar por lo general mediante la fórmula (A);



en la que OE representa el óxido de etileno, OP representa el óxido de propileno, y es igual a al menos 15,

(OE)<sub>x+y</sub> es igual a de 20 a 50% en peso basado en el peso total de dichos compuestos, y, el peso molecular total está comprendido preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2000 a 15.000. Estos tensioactivos están disponibles con el nombre comercial PLURONIC de BASF o Emulgen de Kao.

5 Otro grupo de tensioactivos no iónicos adecuados para uso en las composiciones novedosas se puede representar con la fórmula (B):



10 en la que R es un grupo alquilo, arilo o aralquilo, en el que el grupo R contiene de 1 a 20 átomos de carbono, el porcentaje en peso de OE está comprendido en el intervalo 0 a 45% en uno de los bloques a, b, y en el intervalo de 60 a 100% en el otro bloque a, b, y el número total de moles de OE y OP combinados está en el intervalo de 6 a 125 moles, con de 1 a 50 moles en el bloque rico en OP y de 5 a 100 moles en el bloque rico en PO.

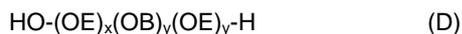
Tensioactivos aniónicos adicionales que en general está abarcados en la Fórmula B incluyen butóxiderivados de polímeros en bloque de óxido de propileno/óxido de etileno que tienen pesos moleculares comprendidos en el intervalo de aproximadamente 2000-5000.

15 Otros tensioactivos no iónicos útiles adicionales que contienen grupos butoxi (OB) poliméricos se pueden representar mediante la fórmula (C) de la siguiente forma:



en la que R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, n es aproximadamente 5-15 y x es aproximadamente 5-15.

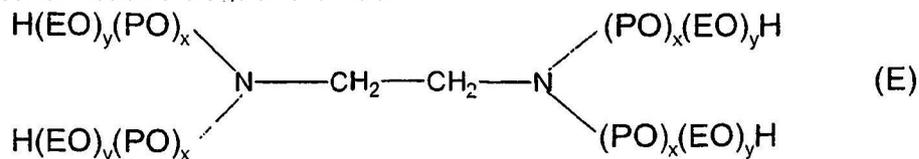
20 También son útiles como tensioactivo no iónico copolímero en bloque, que también incluyen grupos butoxi poliméricos, los que se pueden representar mediante la siguiente fórmula (D):



en la que n es aproximadamente 5-15, preferiblemente de aproximadamente 15, x es aproximadamente 5-15, preferiblemente de aproximadamente 15, e

y es aproximadamente 5-15, preferiblemente de aproximadamente 15.

25 Otros tensioactivos no iónicos útiles adicionales incluyen los derivados etoxilados de etilendiamina propoxilada, que se pueden representar mediante la siguiente fórmula:



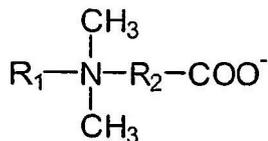
30 en la que (OE) representa etoxi, (OP) representa propoxi, la cantidad de (OP)<sub>x</sub> es tal que proporciona un peso molecular previo a la etoxilación de aproximadamente 300 a 7500, y la cantidad de (OE) es tal que proporciona aproximadamente de 20% a 90% del peso total de dicho compuesto:

Los tensioactivos basados en aminas también se consideran útiles como el constituyente tensioactivo adicional en las presentes composiciones de la invención. Los óxidos de amida a modo de ejemplo incluyen:

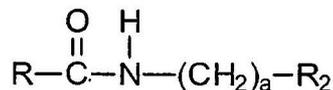
35 óxidos de alquil (C<sub>1</sub>C<sub>7</sub>) diamina en los que el grupo alquilo tiene aproximadamente 10-20, y preferiblemente 12-16 átomos de carbono, y puede ser de cadena lineal o ramificada, saturada o insaturada. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen óxido de lauril dimetilamina, óxido de miristil dimetil amina, y aquellos en los que el grupo alquilo es una mezcla de diferentes óxidos de amina, óxido de dimetil cocoamina, óxido de dimetil (sebo hidrogenado) amina, y óxido de miristil/palmitil dimetil amina; óxidos de alquil (C<sub>1</sub>C<sub>7</sub>) diamina en los que el grupo alquilo tiene aproximadamente 10-20, y puede ser de cadena lineal o ramificada, saturada o insaturada. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen óxido de bis(2-hidroxiethyl) cocoamina, óxido de bis(2-hidroxiethyl) seboamina; y óxido de bis(2-hidroxiethyl) estearilamina; óxidos de alquilamidopropil (C<sub>1</sub>C<sub>7</sub>) diamina 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. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen óxido de cocoamidopropil dimetil amina y óxido de seboamidopropil dimetil amina; y 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.

Por medio de un ejemplo no limitante, los tensioactivos anfóteros que se se consideran útiles como el constituyente tensioactivo adicional incluye uno o más tensioactivos de betaína solubles en agua que se pueden representar

mediante la siguiente fórmula general:



en la que  $\text{R}_1$  es un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, o el radical amido que se puede representar mediante la siguiente fórmula general:

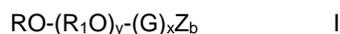


en la que  $\text{R}_1$  es un grupo alquilo que contiene de 8 a 18 átomos de carbono,  $a$  es un número entero que tiene un valor de 1 a 4 inclusive, y  $\text{R}_2$  es un grupo alquileo  $\text{C}_1-\text{C}_4$ . Los ejemplos de estos tensioactivos de betaína solubles en agua incluyen dodecil dimetil betaína, así como cocoamidopropilbetaína.

Un tensioactivo auxiliar que está presente deseablemente de acuerdo con determinadas formas de realización preferidas es un alquilpoliglucósido que se debe entender como que incluye alquilinoglucósidos tensioactivos basados en un polisacárido, que es preferiblemente uno o a más alquilpoliglucósidos. Estos materiales pueden también denominarse como alquilmonoglucósidos y alquilpoliglucósidos. Los alquilpoliglucósidos adecuados son tensioactivos no iónicos conocidos que son alcalinos y estables frente a los electrolitos. Entre estos se incluyen los alquilglucósidos, alquilpoliglucósidos y mezclas de los mismos. Los alquilglucósidos y alquilpoliglucósidos se pueden definir ampliamente como artículos de condensación como alcoholes de cadena larga, por ejemplo, alcoholes  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , con azúcares o almidones o azúcar o polímeros de almidón, es decir, glucósidos o poliglucósidos. Estos compuestos se pueden representar mediante la fórmula  $(\text{S})_n-\text{O}-\text{R}$  en la que  $\text{S}$  es un resto azúcar como glucosa, fructosa, manosa, y galactosa;  $n$  es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000, y  $\text{R}$  es un grupo alquilo  $\text{C}_{8-30}$ . Los ejemplos de alcoholes de cadena larga de los que se puede derivar el grupo alquilo incluyen alcohol decílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol oleílico y similares.

Los alquilmonoglucósidos y alquilpoliglucósidos se preparan por lo general haciendo reaccionar un monosacárido, o un compuesto que se puede hidrolizar a un monosacárido con un alcohol tal como un alcohol graso en un medio ácido. Varios compuestos glucósidos y poliglucósidos incluyendo glucósidos alcoxilados y los procedimientos para prepararlos se dan a conocer en la Patente de Estados Unidos nº 2.974.134; Patente de Estados Unidos nº 3.219.656; patente de los Estados Unidos nº 3.598.865; patente de los Estados Unidos nº 3.640.998; patente de los Estados Unidos nº 3.707.535; patente de los Estados Unidos nº 3.772.269; patente de los Estados Unidos nº 3.839.318; patente de los Estados Unidos nº 3.974.138; patente de los Estados Unidos nº 4.223.129; y patente de los Estados Unidos nº 4.528.106.

Tensioactivos alquilglucósidos útiles a modo de ejemplo adecuados para uso en la presente invención se pueden representar por la siguiente fórmula I:



en la que:

$\text{R}$  es un radical orgánico monovalente que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 30, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 átomos de carbono;

$\text{R}_1$  es un radical orgánico divalente que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono;

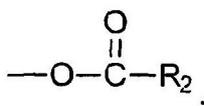
$\text{O}$  es un átomo de oxígeno;

$y$  es un número que tiene un valor promedio de aproximadamente 0 a aproximadamente 1 y que preferiblemente es 0;

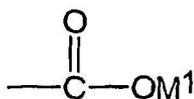
$\text{G}$  es un resto derivado de un sacárido reductor que contiene 5 o 6 átomos de carbono; y

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

$\text{Z}$  es  $\text{O}_2\text{M}^1$ ,



$\text{O}(\text{CH}_2)$ ,  $\text{CO}_2\text{M}^1$ ,  $\text{OSO}_3\text{M}^1$ , o  $\text{O}(\text{CH}_2)\text{SO}_3\text{M}^1$ ;  $\text{R}_2$  es  $(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{M}^1$  o  $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{M}^1$ ; (con la condición de que  $\text{Z}$  puede ser  $\text{O}_2\text{M}^1$  únicamente si  $\text{Z}$  sustituye a un grupo hidroxilo primario en el que el primer átomo de carbono que contiene hidroxilo,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , está oxidado para formar un grupo



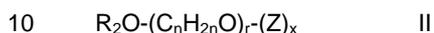
b es un número de 0 a 3x+1 preferiblemente un promedio de 0,5 a 2 por grupo glicosil;

p es 1 a 10,

- 5  $M^1$  es  $H^+$  o un catión orgánico o inorgánico, tal como, por ejemplo, un metal alcalino, amonio, monoetanolamina, o calcio.

Como se ha definido anteriormente en la Fórmula I anterior, R es por lo general el resto de un alcohol graso que tiene aproximadamente de 8 a 30 y preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

Otros alquilpoliglucósidos a modo de ejemplo útiles incluyen los que responden a la fórmula II:



en la que:

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

- 15 n que tiene un valor de 2-8, especialmente un valor de 2 o 3; r es un número entero de 0 a 10, pero preferiblemente es 0, Z es un derivado de glucosa; y,

x es un valor aproximadamente de 1 a 8, preferiblemente de aproximadamente 1,5 a 5.

- 20 Preferiblemente, los alquilpoliglucósidos son alquilpoliglucósidos grasos no iónicos que contienen un grupo alquilo  $C_8-C_{15}$  de cadena lineal o ramificada, y tiene un promedio aproximadamente de 1 a 5 unidades de glucosas por molécula de alquilpoliglucósido graso. Más preferiblemente, los alquilpoliglucósidos contienen un grupo alquilo  $C_8-C_{15}$  de cadena lineal o ramificada, y tienen un promedio aproximadamente de 1 a 2 unidades de glucosas por molécula de alquilpoliglucósido graso.

- 25 Entre los ejemplos de dichos alquilpoliglucósidos como se ha descrito anteriormente incluyen, por ejemplo, APG™ 325 que se ha descrito como un alquilpoliglucósido  $C_9-C_{11}$ , también conocido habitualmente como D-glucopiranosido, (de Cognis). Otros alquilpoliglucósidos a modo de ejemplo incluyen Glucocon® 625 CS que se ha descrito como un alquilpoliglucósido  $C_{10}-C_{16}$ , también conocido habitualmente como un D-glucopiranosido, (de Cognis),. lauril poliglucósido disponible como APG™ 600 CS y 625 CS (de Cognis) así como otros materiales comercializados con el nombre comercial Glucocon®, por ejemplo, Glucocon® 215, Glucocon® 225, Glucocon® 425, especialmente uno o a más alquilpoliglucósidos demostrados en uno o más ejemplos. Se cree que los tensioactivos alquilpoliglucósidos comercializados con el nombre comercial Glucocon® están sintetizados al menos en parte a partir de constituyentes de partida producidos sintéticamente que son incoloros o solo ligeramente coloreados, mientras que los comercializados con el nombre comercial APG™ están sintetizados al menos en parte a partir de constituyentes naturales o de fuente conocida y tienen una apariencia más coloreada.

- 35 En determinadas formas de realización preferidas, sin embargo, los alcoholes grasos alcoxilados  $C_{10}/C_{11}$  monorramificados no iónicos están presentes junto a uno o más tensioactivos auxiliares no iónicos con exclusión de tensioactivos no iónicos adicionales concretamente tensioactivos catiónicos, anfóteros o de ión híbrido.

- 40 Cuando está presente, cualquier tensioactivo o tensioactivos auxiliares pueden estar presentes en cualquier cantidad eficaz para limpieza de hasta aproximadamente 5% en peso, preferiblemente está presente en cantidades de aproximadamente 0,01-2,5% en peso, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,01-5% en peso. basado en el peso total de la composición de la que forma parte.

- 45 Las composiciones de la invención pueden incluir opcionalmente uno o más constituyentes adicionales útiles para mejorar una o más propiedades estéticas de las composiciones o para mejorar una o más de las características técnicas de las composiciones. Otros constituyentes opcionales adicionales incluyen agentes colorantes, fragancias y solubilizadores de fragancias, agentes modificadores de la viscosidad incluyendo uno o más espesantes, agentes de ajuste del pH y tamponadores incluyendo sales orgánicas e inorgánicas, abrillantadores ópticos, agentes opacantes, hidrotropos, abrasivos, y conservantes, así como otros constituyentes opcionales siempre que proporcionen características técnicas o estéticas conocidos en la técnica relevante. Cuando está presente, la cantidad total de dichos uno o más constituyentes opcionales presentes en las composiciones de la invención no excede de aproximadamente 10% en peso, preferiblemente no excede el 2,5% en peso, y lo más preferiblemente no excede el 1,5% en peso.

- 50 A modo de ejemplo no limitante, entre los agentes de ajuste del pH se incluyen compuestos que contienen fósforo,

sales monovalentes y polivalentes tales como silicatos, carbonatos, y boratos, algunos ácidos y bases, tartratos y algunos acetatos. Otros ejemplos de agentes de ajuste del pH incluyen ácidos minerales, composiciones básicas, y ácidos orgánicos, que habitualmente se requieren solo en cantidades menores. Por medio de un ejemplo no limitante adicional, las composiciones de tamponado del pH incluyen fosfatos de metales alcalinos, polifosfatos, pirofosfatos, trifosfatos, tetrafosfatos, silicatos, metasilicatos, polisilicatos, carbonatos, hidróxidos, y mezclas de los mismos. Algunas sales, tales como los fosfatos, carbonatos, hidróxidos, alcalinotérreos pueden actuar también como tampones. Puede ser también adecuado usar como tampones materiales tales como aluminosilicatos (zeolitas), boratos, aluminatos y determinados materiales orgánicos tales como gluconatos, succinatos, maleatos, y sus sales de metales alcalinos. Cuando está presente, el agente de ajuste del pH, especialmente los tampones de pH están presentes en una cantidad eficaz para mantener el pH de la composición de la invención en un intervalo de pH diana.

Las composiciones de la invención pueden incluir uno o más agentes colorantes para impartir un color o tinte deseado a las composiciones.

Las composiciones de la invención opcionalmente pero en determinados casos incluyen de forma deseable un constituyente de fragancia. Las materias primas fragantes 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.

Los aceites esenciales comprenden mezclas complejas de productos químicos sólidos y líquidos volátiles que se encuentran en diferentes partes de las plantas. Deben mencionarse los aceites que se encuentran en flores, por ejemplo, jazmín, rosa, mimosa, y flor de naranjo; flores y hojas, por ejemplo, lavanda y romero; hojas y tallos, por ejemplo, geranio, pachuli, y naranja amarga; corteza, por ejemplo, canela; maderas, por ejemplo, madera de sándalo y palo rosa, raíces, por ejemplo, angélica; rizomas, por ejemplo, jengibre; fruta, por ejemplo, naranja, limón, y bergamota; semillas, por ejemplo, anís y nuez moscada; y exudaciones resinosas, por ejemplo, mirra. Estos aceites esenciales comprenden mezclas complejas de productos químicos, siendo los terpenos el componente principal de los mismos, incluyendo hidrocarburos de fórmula  $(C_5H_8)_n$  y sus derivados oxigenados. Hidrocarburos como estos dan lugar a un gran número de derivados oxigenados, por ejemplo, alcoholes y sus ésteres, aldehídos y cetonas. Algunos de los más importantes entre estos son geraniol, citronelol y terpineol, citral y citronellal, y alcanfor. Otros constituyentes incluyen aldehídos alifáticos y también compuestos aromáticos incluyendo fenoles tales como eugenol. En algunos casos, se pueden aislar compuestos específicos de los aceites esenciales, habitualmente por destilación en un estado comercial puro, por ejemplo, geraniol y citronelal del aceite de citronela; citral de aceite de lima; eugenol del aceite de clavo; eugenol del aceite de palo rosa; y safrol del aceite de safrán. Los aislados naturales también se pueden modificar químicamente como en el caso del citronelal a hidroxicitronelal, citral a ionona, eugenol a vainillina, linalol a acetato de linalilo, y safrol a heliotropina.

Los productos animales usados en perfumes incluyen almizcle, ámbar gris, algalia y castóreo, y por lo general se proporcionan como tinturas alcohólicas.

Los productos químicos sintéticos no solo incluyen los preparados de forma sintética, y también los aislados naturales mencionados anteriormente, sino igualmente sus derivados y compuestos de naturaleza desconocida, por ejemplo, isoamilsalicato, aldehído amilcinámico, aldehído del ciclamen, heliotropina, ionona, alcohol fenilético, terpineol, undecalactona y gamma nonil lactona.

Las composiciones de fragancia que se reciben de un suministrador se pueden proporcionar como una composición solvatada acuosa u orgánica, y pueden incluir como hidrotropo o emulsionante un agente de disminución de la tensión superficial, normalmente un tensioactivo, en cantidad menor. Dichas composiciones de fragancia son bastante habitualmente mezclas patentadas de muchos compuestos de fragancia específicos diferentes. Sin embargo, una persona normalmente experta en la técnica, mediante experimentación rutinaria, puede determinar fácilmente si dicha composición de fragancia patentada es compatible en las composiciones de la presente invención

Se pueden usar también uno o más agentes colorantes en las composiciones inventivas con el fin de impartir una apariencia coloreada o un tinte coloreado deseados a las composiciones. Se pueden añadir pigmentos y colorantes solubles en agua o dispersables en agua conocidos en la técnica en cantidades eficaces.

Las composiciones inventivas pueden incluir un constituyente hidrotropo que comprende uno o más compuestos que presentan una funcionalidad hidrotrópica en las composiciones inventivas. Los hidrotropos a modo de ejemplo incluyen, entre otros, benceno sulfonatos, naftaleno sulfonatos, alquil  $C_1$ - $C_{11}$  benceno sulfonatos, naftaleno sulfonatos, alquil  $C_5$ - $C_{11}$  sulfonatos, alquil  $C_6$ - $C_{11}$  sulfatos, alquil difenilóxido disulfonatos, e hidrotropos de ésteres de fosfato. Los compuestos hidrotrópicos de la invención se proporcionan a menudo en forma de sal con un contraión adecuado, tal como uno o más metales alcalinos, o alcalinotérreos, tales como sodio o potasio, especialmente sodio. Sin embargo, se pueden usar otros cationes solubles en agua tales como amonio, monoalquilo, dialquilo y trialquilo inferior, es decir, se pueden usar grupos alcohol  $C_{14}$  amonio en lugar de los cationes de metales alcalinos. Los alquil benceno sulfonatos a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, isopropilbencenosulfonatos, xilenosulfonatos, toluenosulfonatos, cumenosulfonatos, así como sus mezclas. Los alquil  $C_5$ - $C_{11}$  sulfonatos a modo de ejemplo incluyen hexil sulfonatos, octil sulfonatos, y hexil/octil

sulfonatos, y sus mezclas. Los compuestos hidrotropos particularmente útiles incluyen bencenosulfonatos, o-toluensulfonatos, m-toluensulfonatos, y p-toluensulfonatos; 2,3-xilenosulfonatos, 2,4-xilenosulfonatos, y 4,6-xilenosulfonatos; cumenosulfonatos, en el que dichos hidrotropos a modo de ejemplo está generalmente en una forma de sal del anterior, incluyen formas de sal de sodio y de potasio. Cuando están presentes, los constituyentes hidrotropos pueden estar presentes en cualquier cantidad eficaz, o pueden omitirse. Ventajosamente, cuando está presente, el constituyente hidrotropo comprende un 0,001 – 1% en peso de la composición de la cual forma una parte.

Un constituyente opcional adicional son uno o más conservante. Dichos conservantes se incluyen principalmente para reducir el crecimiento de microorganismos indeseados en la composición durante el almacenamiento antes del uso. Los conservantes útiles a modo de ejemplo incluyen composiciones que incluyen parabenos, incluyendo metil parabenos y etil parabenos, glutaraldehído, formaldehído, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 2-metil-4-isotiazolina-3-ona, y sus mezclas. Una composición a modo de ejemplo es una combinación de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona donde la cantidad de cualquier componente puede estar presente en la mezcla de cualquier forma entre 0,001 y 99,99 por ciento en peso, basándose en la cantidad total del conservante. Los conservantes útiles adicionales a modo de ejemplo incluyen aquellos que incluyen comercialmente una mezcla de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona comercializados con la marca comercial KATHON® CG/ICP como una composición conservante comercialmente disponible en la actualidad de Rohm and Haas (Filadelfia, PA). Las composiciones conservantes comercialmente disponibles y adicionalmente útiles incluyen KATHON® CG/ICP II, una composición conservante adicional comercialmente disponible en la actualidad de Rohm and Haas (Filadelfia, PA), PROXEL® que está comercialmente disponible en la actualidad de Zeneca Biocides (Wilmington, DE), SUTTOCID® A que está comercialmente disponible en la actualidad de Sutton Laboratories (Chatam, NJ) así como TEXTAMER® 38AD que está comercialmente disponible en la actualidad de Calgon Corp. (Pittsburgh, PA).

Se pueden incluir opcionalmente uno o más abrasivos en las composiciones inventivas. Los abrasivos a modo de ejemplo incluyen: óxido, por ejemplo, óxidos de aluminio calcinados y similares, carbonatos, por ejemplo, carbonato de calcio y similares, cuarzo, tiza silíceo, tierra de diatomeas, dióxido de silicio coloidal, metasilicatos alcalinos, por ejemplo, metasilicato de sodio y similares, perlita, pumita, feldespato, fosfato de calcio, materiales abrasivos orgánicos basados en polímeros pulverizados o particulados, especialmente uno o más de poliolefinas, polietilenos, polipropilenos, poliésteres, poliestirenos, resinas de acetonitrilo-butadieno-estireno, melaminas, policarbonatos, resinas fenólicas, epoxis y poliuretanos, materiales naturales tales como, por ejemplo, cascarillas de arroz, mazorcas de maíz, y similares, o talco y sus mezclas. El tamaño de partículas del agente abrasivo puede variar normalmente de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 1000 µm, preferiblemente entre aproximadamente 10 µm a aproximadamente 200 µm, y más preferiblemente entre aproximadamente 10 µm y aproximadamente 100 µm. se prefiere usar aquellos agentes abrasivos que no rayen la mayor parte de superficies duras. Dichos agentes abrasivos incluyen carbonato de calcio, tiza silíceo, tierra de diatomeas, dióxido de silicio coloidal, metasilicato de sodio, talco, y materiales orgánicos abrasivos. Se prefiere el carbonato de calcio, que es eficaz y está disponible a un coste generalmente bajo. Se puede usar un único tipo de abrasivo o una mezcla de dos o más materiales abrasivos diferentes.

Opcionalmente, las composiciones pueden incluir una cantidad eficaz de al menos una sal inorgánica soluble en agua, que puede estar presente en cualquier cantidad que se encuentre para proporcionar alguna mejora técnica a las composiciones de las cuales forma parte. A objeto de la presente invención, "soluble en agua" significa que tiene una solubilidad en agua de al menos 10 gramos por cien gramos de agua a 20°C. Los ejemplos de sales adecuadas incluyen varios cloruros de metales alcalinos y/o de metales alcalinotérreos que incluyen cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio y cloruro de cinc. Se prefieren particularmente cloruro de sodio y cloruro de calcio, que se ha observado de manera sorprendente que proporcionan una excelente eficacia de limpieza de metales de superficies de cobre envejecidas. Cuando están presentes dichas sales inorgánicas solubles en agua, se pueden preenviar en cantidades de entre aproximadamente 0,00001 a aproximadamente 2,5% en peso, deseablemente en cantidades de 0,001 a aproximadamente 2% en peso, aún más deseablemente entre aproximadamente 0,01 a 1 aproximadamente 1,5% en peso y lo más deseable entre aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,5% en peso. Debe señalarse, si embargo, que en algunas formas de realización preferidas tales como sales inorgánicas solubles en agua pueden afectar perjudicialmente el rendimiento de limpieza de algunas manchas, de tal manera que la limpieza de la espuma de jabón y del óxido en presencia de dichas sales inorgánicas solubles en agua puede liberar iones que podrían interferir con la capacidad del ácido oxálico y/o del ácido fórmico de proporcionar un buen beneficio de limpieza. De esta manera, en algunas formas de realización preferidas, se excluyen dichas sales inorgánicas solubles en agua de las composiciones de acuerdo con la invención.

Las composiciones inventivas pueden incluir un constituyente espesante que se puede añadir en cualquier cantidad eficaz con el fin de aumentar la viscosidad de las composiciones. Los espesantes a modo de ejemplo útiles en el constituyente espesante incluyen uno o más polímeros de polisacáridos seleccionados entre celulosas, alquilcelulosas, alcóxilcelulosas, hidroxialquilcelulosas, alquilhidroxialquilcelulosas, carboxialquilcelulosas, carboxialquilhidroxialquilcelulosas, polímeros de polisacáridos que se producen naturalmente tales como goma xantana, goma guar, goma de algarroba, goma tragacanto, o sus derivados, polímeros de policarboxilato, poliácridamidas, arcillas, y sus mezclas.

Los ejemplos de derivados de celulosa incluyen metil celulosa, etil celulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa,

etilhidroximetilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa.

5 Los polímeros de policarboxilato espesantes a modo de ejemplo tienen un peso molecular de aproximadamente 500.000 a aproximadamente 4.000.000, preferiblemente de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 4.000.000, con, preferiblemente, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 4% de reticulación. Los polímeros de policarboxilato preferidos incluyen polímeros de poliacrilato que incluyen los que se comercializan con los nombres comerciales Carbopol®, Acrysol® ICS-1 y Sokalan®. Los polímeros preferidos son poliacrilatos. Se pueden usar otros monómeros además del ácido acrílico para formar estos polímeros incluyendo los mencionados monómeros tales como etileno y propileno que actúan como diluyentes, y anhídrido maleico, que actúa como una fuente de grupos carboxílicos adicionales.

10 Las arcillas espesantes a modo de ejemplo comprenden, por ejemplo, arcillas formadoras de coloides, por ejemplo, tales como los tipos de arcillas espesantes esmectitas y atapulgitas. Se pueden describir los materiales de arcilla como arcillas que forman capas expandibles, es decir, aluminosilicatos y silicatos de magnesio. El término "expandible", tal como se usa para describir las presentes arcillas se refiere a la capacidad de la estructura de la arcilla de formar capas que se van a hinchar, o expandir, en contacto con el agua. Las arcillas expandibles usadas en el presente documento son los materiales clasificados geológicamente como esmectitas (o montmorillonitas) y atapulgitas (o poligorskitas).

15 Los espesantes preferidos son aquellos que proporcionan una ventaja útil de aumento de la viscosidad a pH final de las composiciones, particularmente, los espesantes que son útiles a unos pH de aproximadamente 3 o menos. Aunque en algunas formas de realización las composiciones pueden comprender un constituyente espesante, se prefiere generalmente que las composiciones presentes viscosidades similares a la del agua. Las composiciones tienen preferiblemente una viscosidad de no más de aproximadamente 50 cps a temperatura ambiente, más preferiblemente tienen una viscosidad de no más de aproximadamente 30 cps a temperatura ambiente.

20 Tal como se ha señalado anteriormente, las composiciones de acuerdo con la invención son muy acuosas en la naturaleza. Se añade agua con el fin de proporcionar hasta un 100% en peso de las composiciones de la invención. El agua puede ser agua corriente, pero es preferiblemente destilada y lo más preferible agua desionizada. Si el agua es agua corriente, está de manera preferible sustancialmente exenta de cualquier impureza indeseable tal como orgánica o inorgánica, especialmente sales minerales que están presentes en el agua dura que pueden de esta manera interferir con el funcionamiento de los constituyentes presentes en las composiciones acuosas de acuerdo con la invención.

25 Preferiblemente al menos un 80% en peso, más preferiblemente al menos un 85% en peso de las composiciones es agua.

30 De acuerdo con algunas formas de realización específicas preferidas, se proporciona una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras que tiene un pH de aproximadamente 2 o menos, que tiene preferiblemente un pH de aproximadamente 0,2 – 1 que necesariamente comprende:

35 1 – 15, preferiblemente 5 – 12% en peso de un constituyente ácido que comprende un sistema ácido ternario que consiste en ácido fórmico, ácido sulfámico y ácido oxálico en el que la cantidad total de ácido sulfámico es al menos igual a o en exceso de la cantidad total del ácido fórmico y oxálico, comprendiendo opcionalmente de manera adicional uno o más ácidos auxiliares adicionales basados en ácido inorgánicos u orgánicos;

40 0,01 – 10% en peso de un constituyente disolvente orgánico que comprende al menos un disolvente de éter de glicol seleccionado entre el grupo: disolventes de éter de glicol que contienen fenilo, especialmente propilenglicolfenil éter, propilenglicol n-propil éter y dipropilenglicol n-butyl éter, pero es preferible únicamente propilenglicol n-propil éter o es únicamente propilenglicol n-propil éter con al menos disolventes de éter de glicol que contienen fenilo, especialmente propilenglicolfenil éter, y además, en el que el constituyente disolvente orgánico excluye disolventes orgánicos auxiliares adicionales;

45 0,01 – 5% en peso de al menos un tensioactivo no iónico basado en alcoholes grasos C10/C11 alcoxilados monorramificados;

50 opcionalmente 0,01 – 5% en peso de un constituyente tensioactivo auxiliar, que incluye uno o más tensioactivos no iónicos, catiónicos, anfóteros o de ion híbrido y lo más deseable, en el que el constituyente tensioactivo auxiliar está constituido únicamente por uno o más tensioactivos no iónicos;

opcionalmente 0,01 – 5% en peso de uno o más constituyentes adicionales seleccionados entre agentes colorantes, fragancias y solubilizantes de fragancias, agentes modificadores de la viscosidad que incluyen uno o más espesantes, agentes de ajuste del pH y tampones del pH que incluyen sales orgánicas e inorgánicas, abrillantadores ópticos, agentes opacificantes, hidrotropos, abrasivos, y conservantes, así como otros constituyentes opcionales conocidos en la materias;

y el resto, agua, en el que el agua comprende al menos un 80% en peso de la composición.

Las composiciones de acuerdo con la invención se proporcionan en formas listas para el uso del producto, que se puede aplicar directamente a una superficie dura. Las superficies duras que se detallan concretamente son accesorios de

cuartos de baño, elementos de cuartos de baño (lavabos, bidets, placas de ducha, bañeras, y piezas de baño), superficies de paredes y suelos, especialmente aquellas que incluyen Materials refractarios y similares. Las superficies duras adicionales que se detallan concretamente son las asociadas con lavavajillas, entornos de cocinas y otros entornos asociados con la preparación de alimentos. Las superficies duras que son las asociadas con entornos de hospitales, laboratorios médicos y entornos de tratamiento médicos. Debe entenderse que dichas superficies anteriormente descritas se enumeran a modo de ilustración y no como una limitación.

Las composiciones inventivas se pueden envasar en cualquier recipiente adecuado, particularmente matraces o botellas, incluyendo botellas de apretar, así como botellas provistas con un aparato de pulverización que se usa para dispensar la composición pulverizándola. Las composiciones inventivas son composiciones de limpieza fácilmente vertibles y fácilmente bombeables cuyos beneficios característicos se describen anteriormente. De acuerdo con esto, se proporcionan deseablemente las composiciones inventivas como listas para usar el producto en un recipiente de dispensación mediante pulverización operada manualmente, o se pueden suministrar en un producto aerosolizado en el que se descarga a partir de un recipiente de aerosol presurizado. Se conocen bien los propelentes que se pueden usar y los convencionales en la técnica incluyen, por ejemplo, un hidrocarburo, de entre 1 a 10 átomos de carbono, tal como n-propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, y sus mezclas; dimetil éter y sus mezclas así como las composiciones individuales o las mezclas de cloro, clorofluoro y/o fluorohidrocarburos y/o hidroclorofluorocarbonos (HCFC). Las composiciones comercialmente disponibles incluyen A-70 (composiciones de aerosol con una presión de vapor de 70 psig ( $4,83 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ) disponibles de compañías tales como Diversified y Aeropress) y Dymel® 152a (1,1-difluoroetano de DuPont). Se pueden usar también gases comprimidos tales como dióxido de carbono, aire comprimido, nitrógeno, y fluidos posiblemente densos o supercríticos. En dicha aplicación, la composición se dispensa activando la boquilla de liberación de dicho recipiente de tipo aerosol sobre el área en necesidad de tratamiento, y de acuerdo con la manera como se trata el área anteriormente descrita (por ejemplo, limpia y/o higienizada y/o desinfectada). Si se usa un propelente, estará generalmente en una cantidad de entre aproximadamente 1% a aproximadamente 50% de la formulación de aerosol siendo las cantidades preferidas de aproximadamente 2% a aproximadamente 25%, más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%. Hablando en general, la cantidad de propelente concreto empleado debería proporcionar una presión interna de aproximadamente 20% a aproximadamente 150 psig ( $1,034 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ ) a 70°F (21,11°C)

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser también adecuadas para uso en una aplicación de "pulverizado y limpiado" para el consumidor como composición de limpieza. En dicha aplicación, el consumidor generalmente aplica una cantidad eficaz de la composición que usa la bomba y unos pocos minutos después, limpia el área tratada con un trapo, toalla, o esponja, usualmente una toalla de papel desechable o esponja. En algunas aplicaciones, sin embargo, especialmente donde hay fuertes depósitos de manchas indeseables, la composición de limpieza de acuerdo con la invención puede dejarse sobre el área manchada hasta que desaparecen eficazmente los depósitos de manchas tras de lo cual se pueden a continuación limpiar, enjuagar, o eliminarse de otra forma. Particularmente, para fuertes depósitos de dichas manchas indeseadas, se pueden usar también múltiples aplicaciones. Opcionalmente, después que la composición ha permanecido sobre la superficie durante un periodo de tiempo, se enjuagaría o limpiaría de la superficie.

Se contempla que algunas formas de realización preferidas de las formulaciones inventivas pueden proporcionar también un beneficio de desinfección o de higienización en superficies duras en las que se sospecha la presencia de microorganismos no deseados tales como bacterias gram positivas o gram negativas. Esto es debido al bajo pH de las formas de realización particularmente preferidas de la invención particularmente en el que las composiciones está a un pH de 3 o menos, preferiblemente a un pH de 2 o menos, y lo más preferible a un pH de aproximadamente 1,75 o menos. Se proporciona también un procedimiento para el tratamiento de superficies duras en el que se sospecha la presencia de dichos microorganismos no deseados, cuyo procedimiento incluye la etapa de aplicar una cantidad desinfectante o higienizante eficaz de una composición descrita en el presente documento.

Aunque se pretende que las composiciones de la presente invención se usen en los tipos de formas líquidas descritos, no debe entenderse que nada en esta memoria descriptiva limite el uso de la composición de acuerdo con la invención con una cantidad adicional de agua para formar una disolución de limpieza de la anterior. En dicha disolución de limpieza diluida propuesta, la proporción mayor de agua añadida para formar dicha dilución de limpieza puede ser mayor que la reducción del índice y/o de la eficacia de la disolución de limpieza formada de esta manera. De acuerdo con esto, se pueden necesitar tiempos de residencia más largos sobre la mancha para conseguir su disminución y/o el uso de cantidades mayores. De manera inversa, debe entenderse que nada en la memoria descriptiva limita la formación de una composición de limpieza "superconcentrada" basada en la composición descrita anteriormente. Dicha composición de ingredientes superconcentrada es esencialmente la misma que las composiciones de limpieza descritas anteriormente excepto en que incluyen una cantidad menor de agua.

La composición de la presente invención tanto si se encuentra como se describe en el presente documento o está en una forma concentrada o superconcentrada, se puede aplicar también a una superficie dura mediante el uso de un sustrato portador. Un sustrato portador útil es una toallita húmeda. La toallita puede ser de una naturaleza tejida o no tejida. Los sustratos de tipo tejido pueden incluir bolsas tejidas o no tejidas, esponjas que incluyen esponjas de celdas cerradas y celdas abiertas, que incluyen esponjas formadas por celulosas así como por otros materiales poliméricos, así como en forma de almohadillas de limpieza abrasivas o no abrasivas. Dichos tejidos están comercialmente disponibles

5 en este campo y se denominan a menudo como toallitas. Dichos sustratos pueden estar unidos a resinas, hidrogenredados, unidos térmicamente, sopladados en fundido, punzonados, o cualquier combinación de los anteriores- El sustrato portador útil con las presentes composiciones inventivas puede ser también una toallita que incluya un sustrato formador de película tal como un polímero soluble en agua. Dicho sustrato de película autosoportados puede disponerse entre capas de sustratos tejidos y termosellarse para formar un sustrato útil.

10 Las composiciones de la presente invención se adsorben ventajosamente sobre el sustrato portador, es decir, una toallita, para formar una toallita saturada. A continuación se puede sellar la toallita individualmente en una bolsa que se puede abrir cuando se necesite o se pueden colocar una multitud de toallitas en un recipiente para uso según se necesite. El recipiente, cuando se cierra, queda lo suficientemente hermético para evitar la evaporación de cualquier componente de las composiciones. Para el uso, se retira una toallita procedente del recipiente y se pasa la toalla a través de un área que necesita tratamiento; en el caso de manchas difíciles de tratar, se puede volver a pasar la toallita a través del área que necesita el tratamiento, o se pueden usar también una pluralidad de toallitas saturadas

Se dan a conocer en los siguientes ejemplos algunas formas de realización de la invención, que incluyen algunas formas de realización particularmente preferidas de la invención.

### 15 **Ejemplos:**

Se produjeron numerosas formulaciones mezclando los constituyentes indicados en la Tabla 1, añadiendo los constituyentes individuales en un vaso de precipitados de agua desionizada a temperatura ambiente que se agitó con una varilla de agitación magnética convencional. La agitación continuó hasta que la formulación fue homogénea en apariencia. Debe señalarse que los constituyentes se pueden añadir de cualquier manera, pero se prefiere que se realice una primera premezcla de cualquier fragancia constituyente con uno o más tensioactivos usados en las composiciones inventivas. Posteriormente, se proporcionó una mayor cantidad de agua en primer lugar a un recipiente o equipo de mezcla adecuado de tal manera que éste es el constituyente principal y posteriormente se añadieron los constituyentes adicionales al anterior de manera conveniente. El orden de la adición no es crítico, pero se obtuvieron buenos resultados cuando se añadieron los tensioactivos (que puede ser también la premezcla de la fragancia y los tensioactivos) al agua antes de los restantes constituyentes.

En la Tabla 1 siguiente se relacionan las composiciones exactas de las formulaciones del ejemplo, y se identifican mediante uno o más dígitos precedidos por la letra "E". En la Tabla 1 se dan a conocer también algunas composiciones comparativas, y se identifican mediante uno o más dígitos precedidos por la letra "C".

<b>Tabla 1</b>		
	<b>E1</b>	<b>E2</b>
Ácido sulfámico (99,5%)	5,0	5,0
Ácido fórmico (95%)	2,69	1,64
Ácido oxálico (99,5%)	2,0	2,0
Lutensol XL 79 (80-90%)	1,3	1,3
Empilan KR6 (99,5%)	0,5	0,5
Dowanol PnP (95%)	0,3	0,3
Colorante (1% en peso)	0,05	0,05
Fragancia	0,15	0,15
Agua desionizada	c.s.	c.s.
pH	< 1	< 1

30 Todas las formulaciones en la anterior Tabla 1 se indican como porcentaje en peso, y cada composición comprende un 100% en peso. Se usaron los constituyentes individuales, "tal y como se suministran" de su fuente respectiva amo se que se indique de otra forma, debe entenderse que cada uno de los constituyentes es un "activo en un 100% en peso". Se añadió agua desionizada en cantidad suficiente, "c.s.", para proporcionar el equilibrio hasta un 100% en peso de cada una de las composiciones de ejemplo. En la Tabla 2 siguiente se describen las fuentes de los constituyentes usadas en las formulaciones de la Tabla 1.

<b>Tabla 2</b>	
Ácido sulfámico (99,5%)	Ácido sulfámico anhidro, activos en un 99,5% en peso
Ácido oxálico (99,5%)	Ácido oxálico, activos en un 99,5% en peso
Ácido fórmico (94%)	Disolución acuosa de ácido fórmico, activos en un 94-95% en peso
Lutensol XL 79 (80-90%)	Alcohol C10-Guerbet etoxilado, 7 moles de etoxilación (ex. BASF) (activos en un 80-90% en peso)

(continuación)

Tabla 2	
Empilan KR6 (99,5%)	Tensioactivo no iónico, alcohol C9-11 etoxilado, 6 moles de etoxilación (activos en un 100% en peso)
Dowanol PnP (95%)	Propilenglicol n-propil éter suministrado como Dowanol PnP (ex. Dow Chem. Co.), activos en un 95% en peso
Fragancia	Composición de fragancia, composición patentada por su suministrador
Colorante	Dispersión acuosa de un colorante C.I. ácido (activos en un 1% en peso)
Agua di	Agua desionizada

5 A objeto comparativo, se comparó el rendimiento de las composiciones de la invención con el rendimiento de diversas preparaciones comercialmente disponibles, que se identifican en la siguiente tabla, cuyos constituyentes se indican también en la misma. Se determinó la identidad de los constituyentes a partir de información dada a conocer de manera pública por el suministrador respectivo, mientras que se determinó el pH de acuerdo con el uso de un medidor de pH convencional de laboratorio de cada muestra.

Ejemplo	Producto comercial:	Constituyentes:
C1	ANTIKAL Limescale Remover (de Procter & Gamble Co.); pH = 1,2	Agua, ácido fosfórico, pareth-8 C9-C11, ácido fórmico, goma xantana, perfume, ácido etidróico, PVP, hidróxido de sodio, colorante, citronelol limoneno
C2	BREF Power-Reiniger (de Henkel kGAA); pH = 1,4	Agua, ácido cítrico, decil glucósido, ácido fosfórico, perfume, limoneno
C3	MR PROPER Éclair Spray surpuissant (de Procter & Gamble Co.); pH = 1,0	Agua, ácido fosfórico pareth-8 C9-C11, N-butoxipropoxipropanol ácido fórmico, caprilil sulfonato de sodio, óxido de lauramina, perfume, ácido etidróico, sulfato de sodio, citronelol limoneno
C4	MR PROPER Salle de Bains spray (de Procter & Gamble Co.); pH = 3,6	Agua, citrato de sodio, alquil C12-C13 sulfato de sodio, dipropilen glicol butil éter, c)-C11 pareth-8, perfume, goma xantana, ácido cítrico, PVP, dipropilenglicol bencisotiazolinona, hidróxido de sodio, hexil cinnamal butilfenil metilpropional
C5	CIF pistolet Power Cream Salle de Bain (de Unilever); pH = 3,8	Agua, citrato monosódico undeceth-10 PPG-2 butil éter, ácido cítrico, copolímero de estireno/acrilatos, perfume, goma xantana, limoneno, bencisotiazolinona
C6	CIF Cuisine et Salle de Bain (de Unilever); pH = 3,5	Agua, pareth-5 C9-C11 monosódico, citrato de sodio, sulfonato de cumeno, ácido cítrico, poliácilato de sodio, salicilato de sodio, perfume, ácido salicílico, limoneno

10 Se usaron las anteriores composiciones, tal y como se suministraron comercialmente en su respectivo envase de producto. En algunas pruebas, se usó agua desionizada o "agua d.i." como un ejemplo comparativo adicional. Se probaron algunas de las anteriores composiciones y se evaluaron según uno o más de los siguientes protocolos de ensayo.

#### **Evaluación de la limpieza de la espuma de jabón:**

15 Se evaluó la eficacia de las composiciones de ejemplo de acuerdo con la invención así como las de los productos comercialmente disponibles en la eliminación de la espuma de jabón de una superficie dura. El protocolo de ensayo usado que se estableció por la German Cosmetic, Toiletry, Perfumery and Detergent Association (IKW, viz., the "Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.") y se publicó como "Recommendations for the Quality Assessment of Bathroom Cleaners" (versión 2002), se publicó en el SÖFW-Journal, 129, en noviembre de 2003. La prueba específica de los ensayos publicados usados se basó en la de "3.2 Determination of the cleaner's ability to remove lime soaps", que se siguió en líneas generales como se indica en lo siguiente.

20 Para esta prueba se limpiaron inicialmente baldosas de cerámica blanca de alto brillo (baldosas de cuarto de baño de cerámica blanca vidriadas brillantes de 4 pulgadas por 4 pulgadas (2,54 cm x 2,54 cm), con un limpiador abrasivo suave, se enjuagaron con agua y se limpiaron con un trapo humedecido con etanol. Posteriormente, las baldosas se secaron durante 1 hora a 180°C en una cabina de secado precalentada y a continuación se pesaron.

25 La suciedad de prueba usada fue una suspensión de estearato de calcio de la siguientes composición:

Etanol al 85,0%, 96 MEK (desnaturalizado)

Estearato de calcio al 5,0%, fino

Agua desmineralizada al 9,8%

Negro 4 hollín/especial al 0,2%

5 Se preparó etanol y se agitó estearato de calcio en su interior. A continuación se añadieron agua y hollín. Se colocó la suspensión en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos y posteriormente se homogeneizó durante 3 minutos con un Turrax (aprox. 5000/min).

Se aplicó la suspensión sobre las baldosas desde una distancia de aproximadamente 25 cm con una pistola de aerografía, (por ejemplo, Badger modelo con chorro L). Como consecuencia de ajustar el sistema de aerógrafo, algo del etanol se sopló por el aire comprimido (presión recomendada 2 bares;  $(2 \times 10^5 \text{ N/m}^2)$ ), por tanto, la cantidad que se iba a aplicar se determinó en pruebas previas.

10 Se secaron las baldosas durante 1 h a temperatura ambiente y a continuación se almacenaron durante 1 hora en una posición horizontal en un horno de secado en circulación precalentado a 180°C con el fin de fundir el estearato de calcio. Se dejó que tuviera lugar el enfriamiento durante aproximadamente 1 hora en el horno de secado ligeramente abierto y apagado. Se calculó la masa de estearato de calcio aplicada eficazmente en otra pesad y determinando la diferencia en el peso en comparación con la baldosa vacía seca. De acuerdo con la masa, se aplicó la suspensión de estearato de calcio al 5% (= 5 g), en la prueba, se usaron únicamente baldosas en las que se habían fundido  $0,13 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$  de estearato de calcio. Antes de la prueba, se almacenaron las baldosas durante al menos 24 horas a temperatura ambiente.

20 Se llevó a cabo la prueba en la forma de una determinación en seis veces. A este objeto, se colocaron 0,5 ml de limpiador sin diluir con una pipeta en un área de 3 x 2 cm en la baldosa durante uno a algunos tiempos de contacto. Se evaluaron cada una de las composiciones probadas seis baldosas por réplica de cada tiempo de contacto probado. Los tiempos de contacto fueron de 2,5 minutos, 5 minutos, 7 minutos y 10 minutos. Posteriormente, se enjuagó cada baldosa con agua corriente, y se eliminó el estearato de calcio desprendido frotando mecánicamente con una esponja viscosa de poro fino y húmeda (aproximadamente 90 x 40 x 40 mm) una vez, a través de la superficie de la baldosa sin aplicar ninguna presión. A continuación se enjuagó cada baldosa con agua completamente desmineralizada y se secó a temperatura ambiente.

25 Tras secar, se evaluó visualmente el rendimiento de limpieza de cada baldosa de prueba por seis observadores entrenados por cada baldosa de prueba, que estimaron el porcentaje de eliminación de la suciedad. Para reducir las variaciones de las evaluaciones, se entrenaron los observadores usando muestras de evaluación adecuadas. El rendimiento de limpieza de cada uno de los tiempos de exposición se alcanzó en el valor promedio de eliminación de la suciedad informada para cada composición probada tal como informaron los seis observadores entrenados.

30 Se informa de los resultados en la siguiente tabla.

Tabla – Limpieza de espuma de jabón								
	% de eliminación							
Tiempo de contacto:	E1	C1	C2	C3	C4	C5	C6	Agua d.i.
2,5 minutos	98,58	61,17	96,75	97,54	32,83	13,12	0,12	0
5 minutos	100	96,5	100	100	78,96	78,08	16,33	0,04
7,5 minutos	100	100	100	100	92,21	94,33	82,37	--*
10 minutos	100	100	100	100	100	100	93,54	0,08
--* no probado								

35 Como se puede ver a partir de lo anterior, las composiciones de acuerdo con la invención proporcionaron excelentes resultados de limpieza en el intervalo de tiempo de contacto inicial de 2,5 minutos, superior a C1 y comparable en rendimiento al de las composiciones C2 y C3.

**Evaluación de la limpieza de suciedad grasienta:**

40 Se llevaron a cabo evaluaciones de limpieza de suciedades grasienta generalmente de acuerdo con el protocolo de ensayo definido de acuerdo con el procedimiento de Ensayo según la Norma ASTM D4488 A2, que evaluó la eficacia de las composiciones de limpieza en muestras de tableros de masonita pintados con pintura de pared. La suciedad aplicada fue una muestra de suciedad grasienta que contenía aceite vegetal, materia grasa de alimentos y grasa animal. Se hizo chorrear la esponja (humedecida en agua) de un equipo Gardner Abrasion Tester con una muestra de 15 gramos de una composición de limpieza probada, y se recirculó el equipo 3 veces. Se "hizo corresponder" la evaluación de las composiciones de limpieza con un lado de cada una de las muestras de ensayo tratadas con una composición según la invención, y el otro lado de la misma muestra se trató con una composición del ejemplo comparativo, permitiendo de esta manera que se hiciera una comparación "lado a lado". Se hicieron por duplicado cada uno de estos ensayos sobre 4

baldosas de tablero y se analizaron los resultados estadísticamente y en la siguiente tabla se informa de los resultados promediados.

5 Se evaluó la eficacia de la limpieza de las composiciones probadas utilizando un sistema de imagen digital de alta resolución que evaluó las características de reflectancia de la luz de cada una de las muestras de tableros de muestra ensayadas. Este sistema utilizó un soporte de copias fotográficas montado en el interior de una carcasa de una caja de luz que proporcionó luz reflejada difusa suministrada bombillas fluorescentes de 15 wat, de 18 pulgadas (45,72 cm) de tipo T8 consideradas por tener una salida de color de 4100 K que se aproximaba a la luz natural del sol, tal como señaló el fabricante. Las dos bombillas fluorescentes se situaron en paralelo entre sí y se colocaron en paralelo y más allá del los dos lados opuesto del sustrato de prueba (baldosa de prueba) en un plano horizontal común al plano paralelo a la superficie superior del sustrato de prueba que se estaba evaluando, y entre la superficie superior de la baldosa y el elemento frontal de las lentes de una cámara CCD. La cámara CCD era una cámara CCD de la "serie QImaging Retiga", con unas lentes Schneider-Kreuznach de la serie Cinegon Compact, f1.9/10mm, formato de 1 pulgada (2,54 cm) (Schneider-Kreuznach modelo nº 21-1001978) cuya cámara CCD se montó sobre el soporte de copias con las lentes dirigidas hacia la parte trasera del tablero del soporte de las copias en sobre el cual se colocó directamente un sustrato de prueba por debajo de las lentes, la carcasa de la caja de luz encerraba la carcasa de las copias fotográficas, las dos bombillas fluorescentes de 18 pulgadas (45,72 cm) y una puerta que se puede cerrar permitida para la inserción, la colocación, y la retirada de una baldosa de prueba cuya puerta se cerró durante la exposición de la cámara CCD a una baldosa de prueba. De tal manera, se minimizó la luz extraña y la variabilidad de la fuente de luz durante la evaluación de una serie de sustratos probados, minimizando también los errores de exposición y de lectura debidos a la cámara CCD.

20 Se conectó la cámara CCD a un ordenador de sobremesa mediante una interfaz Firewire IEEE 1394 y se leyeron los datos de exposición de la cámara CCD, mediante un programa informático, "Media Cybernetics Image Pro Plus v. 6.0", que se usó para evaluar las exposiciones obtenidas por la cámara CCD, que se analizaron posteriormente de acuerdo con los siguiente. Se determinó el porcentaje de eliminación de la suciedad del ensayo de cada sustrato de prueba (baldosa) utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de eliminación} = \frac{RC - RS}{RO - RS} \times 100$$

donde

RC = Reflectancia de la baldosa tras la limpieza con el producto de ensayo

RO = Reflectancia de la baldos con el producto ensuciado original

30 RS = Reflectancia de la baldosa ensuciada

Se informa en la siguiente tabla de las composiciones probadas y sus resultados promediados de % de eliminación de la suciedad de prueba.

Evaluación de la limpieza de la suciedad grasienta	
	% de eliminación
E1	59,74
C1	43,48
C2	50,00
C3	56,23
C4	65,98
C5	64,39
C6	53,02

35 Como resulta evidente de lo anterior, las composiciones presentaron rendimientos de limpieza comparables o significativamente superiores de la suciedad grasienta de prueba en los sustratos de prueba.

**Evaluación de eliminación de la costra de cal:**

Se demostró la eficacia de algunas de las composiciones dadas a conocer en la Tabla 1 con respecto a la eliminación de costra de cal de acuerdo con el siguiente protocolo de ensayo:

40 Se enjuagaron nuevos cubos de mármol (aprox. ¾" x ¾" 3/8") (1,905 X 1,905 0,9525 cm) con cantidades copiosas de agua desionizada durante una hora a 105 grados C en un horno. Se dejaron los cubos enfriar y se pesaron en una balanza analítica, Se añadieron 8 ml de una formulación de prueba mediante una jeringuilla i on gotero ocular a la parte superior de los cubos que se dejaron en reposo en un platillo de balanza polimérico o de papel de aluminio (80 mm x 80

5 mm). Se mantuvieron los cubos en contacto con una composición de prueba durante 5 minutos, y a continuación se enjuagaron vigorosamente para limpiar con agua desionizada. Se mantuvieron los cubos en contacto para secar durante una hora en un horno a 105 grados C antes de dejarse enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se volvieron a pesar los cubos a continuación. Para cada muestra de formulación probada, se probaron cinco cubos con cada formulación de muestra. Se calculó el porcentaje de pérdida de peso de los cubos usando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de costra de cal disuelta} = \frac{100 \times (\text{peso inicial del cubo} - \text{peso final del cubo})}{\text{peso inicial del cubo}}$$

Se promediaron los cinco resultados individuales obtenidos de cada formulación y en la siguiente Tabla, se informó del promedio resultante de la evaluación.

Tabla – Eliminación de la costra de cal	
	% de costra de cal disuelta
E1	0,7029
C1	0,0958
C2	0,3426
C3	0,4319
C4	0,0564
C5	0,0627
C6	0,1479

10

Con respecto a los anteriores resultados informados, las composiciones inventivas presentan una significativa y sorprendentemente superior eficacia de eliminación de la costra de cal.

**Evaluación de limpieza de manchas de óxido**

15

Se evaluaron las composiciones de acuerdo con la invención así como algunas composiciones de ejemplos comparativos para su eficacia en la eliminación de manchas de óxido de superficies duras generalmente de acuerdo con el siguiente protocolo.

Se preparó una mancha de óxido patrón combinando un 98% en peso de agua desionizada a temperatura ambiente con un 2% de cloruro férrico que se mezcló hasta que se formó una composición con una suciedad uniforme.

20

Se produjo también una disolución de hidróxido de sodio al 1% separada combinando 99% en peso de agua desionizada a temperatura ambiente con 1% en peso de lentejas de NaOH hasta que se formó una disolución transparente.

La mancha de óxido patrón y la disolución de hidróxido de sodio se usaron a las 24 horas de su producción.

25

Como sustratos, se usaron una serie de placas de acero inoxidable estándares de tipo 316. Cada una de las placas se lavó en agua y se secó con una toallita de papel, tras lo cual, las placas se lavaron con isopropanol, a continuación se colocaron en una estantería vertical y se secaron a temperatura ambiente. Se evaluó la lectura de la reflectancia de la baldosa aleatoria preparada de esta manera usando un colorímetro Minolta que lee la reflexión de la superficie de la baldosa en 5 puntos de la superficie. Se promediaron las lecturas obtenidas de esta manera, y se usaron como el valor de referencia de una "placa limpia" en posteriores cálculos que se refieren a la eficacia de la limpieza.

30

A continuación, se colocaron las placas secas sobre una superficie plana, y usando un pulverizador de niebla fina, se aplicó un recubrimiento uniforme a la mancha de óxido patrón en una superficie expuesta de la placa. Posteriormente se aplicó una disolución acuosa de NaOH al 1% a las superficies secas de la placa usando de nuevo un pulverizador de niebla fina, posteriormente, se dejaron secar las superficies de la placa en un banco de laboratorio durante ½ a 1 hora. Se repitió el anterior procedimiento de aplicación dos veces más para cada placa con el fin de desarrollar hasta tres capas de la mancha de óxido patrón en cada placa, posteriormente, se proporcionaron las placas a un horno de laboratorio y se expusieron a 110°C durante 15 minutos para asegurar un secado vigoroso de la mancha de óxido patrón en cada placa, a continuación se eliminó y se dejaron enfriar las placas a temperatura ambiente en la parte superior de un banco de laboratorio, en el que se mantuvieron durante 48 horas con el fin de envejecer antes de usarse para evaluaciones adicionales. Se evaluó de nuevo como anteriormente la lectura de la reflectancia de cada una de las placas manchadas preparadas, usando un colorímetro Minolta que lee la reflexión de la superficie de la baldosa en 5 puntos en la superficie de la manera dada a conocer anteriormente. Se promediaron las lecturas obtenidas de esta manera, y se usaron como valor de referencia de la "placa manchada" que se trató posteriormente con una composición.

40

Para evaluar la eficacia de eliminación del óxido, se aplicaron 2 ml de cada composición de prueba pipeteando en la superficie manchada de una placa, y se dejó reposar durante 1 minuto. Posteriormente se enjuagó la placa en una corriente de agua corriente fría durante 10 a 15 segundos, a continuación se colocó la placa en un Gardner Abrasion Tester y se aseguró. Se colocó una esponja humedecida en el soporte del equipo de prueba, y se recirculó el dispositivo seis veces. Posteriormente se retiró la placa y se evaluó la reflectancia superficial, un indicador de la eficacia de eliminación del óxido de la composición probada con un colorímetro CR-231 de Minolta con el fin de determinar el cambio en la reflectancia entre el valor de reflectancia original, y la reflectancia de una baldosa manchada que se limpió usando una cantidad de una composición probada de acuerdo con el protocolo de ensayo descrito anteriormente.

5

De acuerdo con los medios reflectantes, se determinó el porcentaje de eliminación de óxido utilizando la siguiente ecuación:

10

$$\% \text{ de eliminación de la costra} = \frac{RC - RS}{RO - RS} \times 100$$

donde

RC = Reflectancia de la placa tras limpiar con el producto de prueba

RO = Reflectancia de la placa manchada original

15

RS = Reflectancia de la placa manchada

Para cada placa, se tomaron cinco lecturas y se promediaron los resultados para proporcionar una lectura promedio de cada baldosa. Se usaron 4 baldosas por replicado para evaluar cada una de las composiciones comparativas probadas, pero se usaron 14 baldosas por replicado para evaluar la composición de acuerdo con la invención. En la siguiente tabla se informa del % de eliminación usando una particular composición de prueba.

Tabla – Limpieza de la mancha de óxido	
	% eliminada
E1	76,89
C1	37,92
C2	36,96
C3	39,71
C4	38,01
C5	31,00
C6	37,00

20

Como se puede ver a partir de los resultados de la tabla anterior, las composiciones de la invención presentaron un rendimiento de limpieza drásticamente superior de las manchas de óxido en comparación con las composiciones comparativas probadas.

25

Aunque esta invención se ha demostrado y descrito con respecto a sus formas de realización detalladas, los expertos en la materia entenderán que se pueden hacer varios cambios y se pueden sustituir equivalentes por sus elementos sin apartarse del alcance de la invención. Además, se pueden hacer modificaciones para adaptarse a una situación o material particular de las enseñanzas de la invención sin apartarse del alcance esencial de la misma. Por tanto, se pretende que la invención no esté limitada a las formas de realización particulares dadas a conocer en la anterior descripción detallada, sino que la invención incluirá todas las formas de realización comprendidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

30

## REIVINDICACIONES

**1.** Una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras que tiene un pH de aproximadamente 3 o menos que comprende:

5 un constituyente ácido, que comprende un sistema ácido ternario que incluye cada uno de ácido fórmico, ácido oxálico, y ácido sulfámico, y cuyo constituyente ácido comprende además opcionalmente al menos uno o más ácidos auxiliares, y preferiblemente en la que el constituyente ácido consiste esencialmente en un sistema ácido ternario en ausencia de cualquier ácido auxiliar adicional;

al menos un tensioactivo no iónico basado en alcoholes grasos C10/C11 alcoxilados monorramificados;

10 un constituyente disolvente orgánico que comprende al menos un disolvente de éter de glicol, preferiblemente un disolvente de éter de glicol que mitiga o enmascara los malos olores del constituyente ácido, especialmente cuando el constituyente ácido comprende ácido fórmico;

opcionalmente un constituyente tensioactivo auxiliar, que incluye uno o más tensioactivos no iónicos, catiónicos, anfóteros o de ion híbrido

15 opcionalmente, uno o más constituyentes adicionales seleccionados entre agentes colorantes, fragancias y solubilizantes de fragancias, agentes modificadores de la viscosidad que incluyen uno o más espesantes, agentes de ajuste del pH y tampones del pH incluyendo sales orgánicas e inorgánicas, abrillantadores ópticos, agentes opacificantes, hidrotropos, abrasivos, y conservantes, así como otros constituyentes opcionales conocidos en la materias;

y el resto, agua, en el que el agua comprende al menos un 80% en peso de la composición.

20 **2.** Una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras según la reivindicación 1 que tiene un pH de aproximadamente 3 o menos, preferiblemente que tiene un pH de aproximadamente 0,2-1 que comprende necesariamente

25 1 – 15% en peso, preferiblemente 5 – 12% en peso de un constituyente ácido que comprende un sistema ácido ternario que consiste en ácido fórmico, ácido sulfámico y ácido oxálico en el que la cantidad total de ácido sulfámico es al menos igual a o en exceso a la cantidad total del ácido fórmico y oxálico, comprendiendo opcionalmente de manera adicional uno o más ácidos auxiliares adicionales basados en ácidos inorgánicos u orgánicos;

30 0,01 – 10% en peso de un constituyente disolvente orgánico que comprende al menos un disolvente de éter de glicol seleccionado entre el grupo: disolventes de éter de glicol que contienen fenilo, especialmente propilenglicolfenil éter, propilenglicol n-propil éter y dipropilenglicol n-butil éter, pero es preferible únicamente propilenglicol n-propil éter o es únicamente propilenglicol n-propil éter con al menos disolventes de éter de glicol que contienen fenilo, especialmente propilenglicolfenil éter, y además, en el que el constituyente disolvente orgánico excluye disolventes orgánicos auxiliares adicionales;

0,01 – 5% en peso de al menos un tensioactivo no iónico basado en alcoholes grasos C10/C11 alcoxilados monorramificados;

35 opcionalmente 0,01 – 5% en peso de un constituyente tensioactivo auxiliar, que incluye uno o más tensioactivos no iónicos, catiónicos, anfóteros o de ion híbrido y lo más deseable, en el que el constituyente tensioactivo auxiliar está constituido únicamente por uno o más tensioactivos no iónicos;

40 opcionalmente 0,01 – 5% en peso de uno o más constituyentes adicionales seleccionados entre agentes colorantes, fragancias y solubilizantes de fragancias, agentes modificadores de la viscosidad que incluyen uno o más espesantes, agentes de ajuste del pH y tampones del pH que incluyen sales orgánicas e inorgánicas, abrillantadores ópticos, agentes opacificantes, hidrotropos, abrasivos, y conservantes, así como otros constituyentes opcionales conocidos en la materia;

y el resto, agua, en el que el agua comprende al menos un 80% en peso de la composición.

**3.** Una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras según la reivindicación 1, en la que el constituyente ácido está que consiste en un sistema ácido ternario de ácido fórmico, ácido sulfámico y ácido oxálico.

45 **4.** Una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras según la reivindicación 2 o 3 en el que la cantidad total de ácido sulfámico es al menos igual a o en exceso a la cantidad total del ácido fórmico y oxálico presentes en la composición.

**5.** Una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 o 4 en la que el ácido oxálico está presente en una cantidad de al menos 1,5% en peso.

50 **6.** Una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras según las reivindicaciones 2, 3

o 4 en la que el ácido fórmico, el ácido sulfámico y el ácido oxálico están presentes en relaciones en peso de ácido sulfámico:ácido fórmico:ácido oxálico de 2:0,5 – 1,5:0,5 – 1,5.

5 **7.** Una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras según las reivindicaciones 2, 3 o 4 en la que el ácido fórmico, el ácido sulfámico y el ácido oxálico están presentes en relaciones en peso de ácido sulfámico:ácido fórmico:ácido oxálico de 2:0,5 – 1,5:0,75 – 1,5.

**8.** Una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras según las reivindicaciones 1-7 en la que el pH de las composiciones está entre 0,001 – 2,5.

**9.** Una composición líquida acuosa fuertemente ácida para limpieza de superficies duras según las reivindicaciones 1-7 en la que el pH de las composiciones está entre 0,1 – 2.